CHEMIE

Über innere Komplexsalze von Schiff'schen Basen und von Azofarbstoffen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Rheinischen Friedrich Wilhelms-Universität
zu Bonn

vorgelegt von

Werner Scholl

aus Wuppertal-Elberfeld.

Bonn 1936

Buchdruckerei Beyer & Hausknecht K.-G., Bielefeld

Berichterstatter: Prof. Dr. phil. Dr. ing. E. h. Paul **Pfeiffer**

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet!

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Bonn auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Paul Pfeiffer ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die stets bereite Unterstützung und die wertvollen Anregungen, die er mir im Laufe der Arbeit zuteil werden ließ, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Theoretischer Teil:

I. Systematik der inneren Komplexsalze 1
II. Übersicht über die experimentellen Ergebnisse 4
III. Konstitution der dargestellten Komplexsalze 20
IV. Zusammenfassung 27

Experimenteller Teil:

A. Innere Komplexzalze von Schiff'schen Basen 28
I. Derivate des o-Aminobenzaldehyds 28
a) Derivate des o-Aminobenzalimins 28
1. o-Aminobenzalimin-kupfer 28
2. o-Aminobenzalimin-nickel 29
b) Versuche zur Darstellung von Komplexsalzen des o-Aminobenzalaniis 30
c) o-Aminobenzaldehyd-aethylendiimin 30
1. o-Aminobenzaldehyd-aethylendiimin-kupfer . . . 30
2. o-Aminobenzaldehyd-aethylendiimin-nickel . . . 31
d) o-Acetylaminobenzaldehyd-aethylendiimin 32
1. Darstellung von o-Acetylaminobenzaldehyd . . . 32
2. Kondensation mit Aethylendiamin 32
e) Derivate des o-Aminobenzaldehyd-o-phenylendiimins . 33
1. o-Aminobenzaldehyd-o-phenylendiimin-kupfer . . 33
2. o-Aminobenzaldehyd-o-phenylendiimin-nickel . . 34
f) o-Aminobenzaldehyd-p-phenylendiimin 34
g) o-Aminobenzaldehyd-p-diphenylendiimin 35
II. Derivate des Pyrrol-*a*-aldehyds 35
a) Derivate des Pyrrol-*a*-aldimins. 36
1. Pyrrol-*a*-aldimin-kupfer 36
2. Pyrrol-*a*-aldimin-nickel 37
b) Pyrrol-*a*-aldehyd-aethylendiimin 37
1. Pyrrol-*a*-aldehyd-aethylendiimin-kupfer 38
2. Pyrrol-*a*-aldehyd-aethylendiimin-nickel 39
c) Derivate des Pyrrol-*a*-aldehyd-o-phenylendiimins . . 39
1. Pyrrol-*a*-aldehyd-o-phenylendiimin-kupfer . . . 40
2. Pyrrol-*a*-aldehyd-o-phenylendiimin-nickel . . . 40
d) Pyrrol-*a*-aldehyd-p-phenylendiimin 41
e) Pyrrol-*a*-aldehyd-p-diphenylendiimin 41
1. Pyrrol-*a*-aldehyd-p-diphenylendiimin-kupfer . . . 42
2. Versuche zur Darstellung der Nickelverbindung . . 43
f) Molekülverbindung von Pyrrol-*a*-aldehyd- und Zinkchlorid 43
B. Innere Komplexsalze von Azofarbstoffen 43
I. Derivat eines Pyrrolazofarbstoffes 43
Komplexsalz des Benzolazopyrrols 43
1. Darstellung von Benzolazopyrrol 43
2. Benzolazopyrrol-nickel 44
II. Derivate von o-Oxyazofarbstoffen 45
a) Komplexsalze des Benzolazo-*β*-naphtols 45

Seite

1. Darstellung von Benzolazo-β-naphtol 45
2. Darstellung von Chloropentamminkobaltichlorid . . 45
3. Benzolazo-β-naphtol-kobalt (III) 45
b) Komplexsalz des o-Oxyazobenzols 46
1. Darstellung von o-Oxyazobenzol 46
2. o-Oxyazobenzol-nickel 46
c) Versuche zur Darstellung von Schwermetallsalzen des m-Oxy- und p-Oxyazobenzols 47
1. Darstellung von p-Oxyazobenzol 47
2. Darstellung von m-Oxyazobenzol 47
d) Komplexsalz des Benzolazo-p-kresols 48
1. Darstellung von Benzolazo-p-kresol 48
2. Benzolazo-p-kresol-kupfer 49
e) Komplexsalze des p-Benzolazoresorzins 49
1. Darstellung von p-Benzolazoresorzin 49
2. p-Benzolazoresorzin-kupfer 50
α) p-Benzolazomethylresorzin-kupfer. 51
β) p-Benzolazobenzoylresorzin-kupfer 51
3. p-Benzolazoresorzin-nickel 53
f) Komplexsalz des o-o'-Dioxyazobenzols 53
1. Darstellung von o-o'-Dioxyazobenzol 53
2. o-o'-Dioxyazobenzol-kupfer 54
g) Komplexsalze der Benzolazo-β-naphtol-4-sulfosäure . . 55
1. Darstellung von Benzolazo-β-naphtol-4-sulfosäure . . 55
2. Kupfer-benzolazo-β-naphtolsulfosäure 56
α) Kupfersalz der Kupfer-benzolazo-β-naphtolsulfosäure 57
β) saures Aethylendiaminsalz der Kupfer-benzolazo-β-naphtolsulfosäure 58
γ) Kaliumsalz der Kupfer-benzolazo-β-naphtolsulfosäure 59
δ) Bariumsalz der Kupfer-benzolazo-β-naphtolsulfosäure 59
3. Nickel-Benzolazo-β-naphtolsulfosäure 60
saures Äthylendiaminsalz der Nickelbenzolazo-β-naphtolsulfosäure 61
III. Derivate von o-Aminoazofarbstoffen 62
a) Versuche zur Darstellung von Schwermetallkomplexsalzen von o-Aminoazobenzolen 62
1. Darstellung von 6-Amino-3,4'-dimethylazobenzol . . 62
2. Versuch zur Darstellung des Kupfersalzes . . . 62
b) Komplexsalz des Benzolazo-β-naphtylamins . . . 63
1. Darstellung von Benzolazo-β-naphtylamin . . . 63
2. Benzolazo-β-naphtylamin-kobalt (III) 63
c) Versuche zur Darstellung von Komplexsalzen der Benzolazo-β-naphtylamin-4-sulfosäure 64
1. Darstellung von Benzolazo-β-naphtylaminsulfosäure . 64
2. Kupfersalz der Benzol-1,2-naphtotriazolsulfosäure . . 64
3. Benzol-1,2-naphtotriazolsulfosäure 66
IV. Versuche zum Einbau von Benzolazo-β-naphtol und Benzolazo-β-naphtylamin in Kobaltiake 66
a) Darstellung von cis-Hydroxo-aquo-diaethylendiamin-kobaltibromid 66
b) Darstellung von cis-Chloro-aquo-diaethylendiamin-kobaltisulfat 67

Theoretischer Teil.

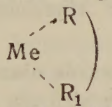
I. *Systematik der inneren Komplexsalze.*

Zu den drei großen Gruppen der organischen Verbindungen, den azyklischen, carbozyklischen und heterozyklischen, hat sich in der jüngeren Zeit eine vierte Gruppe gesellt, die komplexozyklischen Verbindungen. Unter diesem Begriff faßt man alle Verbindungen mit Nebenvalenzringen zusammen, wobei man unter Nebenvalenzringen solche zyklischen Atomanordnungen versteht, in denen die Ringglieder teils durch Haupt-, teils durch Nebenvalenz miteinander verbunden sind.

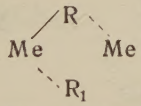
Pfeiffer teilt die Nebenvalenzringverbindungen ein in solche mit Nebenvalenzringen erster, zweiter und dritter Art.

In den Nebenvalenzringen erster Art ist nur eine Nebenvalenzbindung vorhanden:

Nebenvalenzringe zweiter Art enthalten zwei Nebenvalenzbindungen, die von ein und demselben Ringatom ausgehen.



In den Nebenvalenzringen dritter Art treten ebenfalls zwei Nebenvalenzbindungen auf, die jedoch an zwei verschiedenen Ringatomen angreifen.



Von den komplexozyklischen Verbindungen stellen diejenigen mit Nebenvalenzringen erster Art, die man seit Ley[1]) auch als innere Komplexsalze bezeichnet, den chemisch wie physiologisch interessantesten Teil dar.

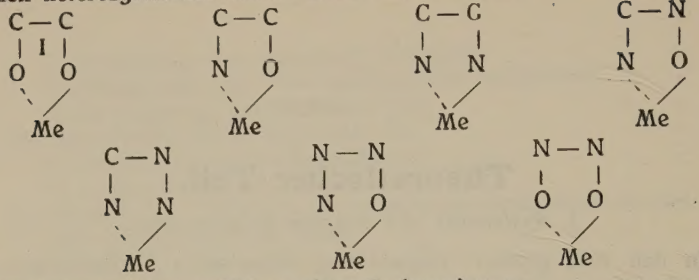
Die inneren Komplexsalze enthalten ausschließlich heterozyklische Nebenvalenz-Fünfer- oder Sechserringe, von denen bisher folgende Typen bekannt sind.[2])

---

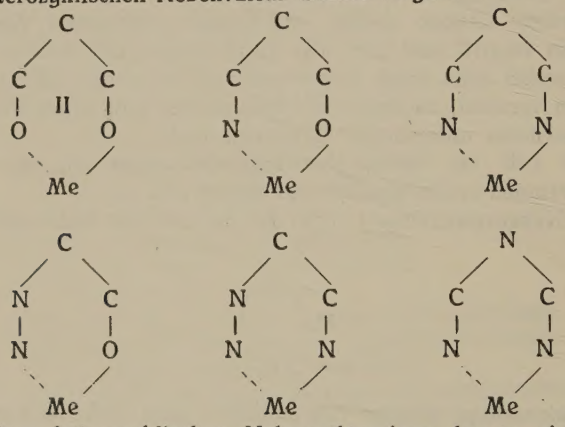
[1]) Z. f. Elektrochemie. 10. 954 (1904).

[2]) Die wenigen Fälle, in denen außer dem Metallatom andere Ringatome als C, O und N vorkommen, bleiben unberücksichtigt.

Bei den heterozyklischen Nebenvalenz-Fünferringen:

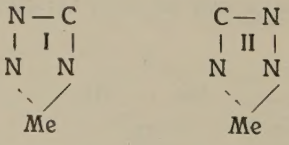


Bei den heterozyklischen Nebenvalenz-Sechserringen:



Alle diese heterozyklischen Nebenvalenzringe lassen sich von den Typen I und II durch Ersatz einzelner Ringglieder durch Stickstoff ableiten.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Verbindung aufgefunden, deren heterozyklischer Nebenvalenzring sich am besten nach dem Typ I formulieren läßt.



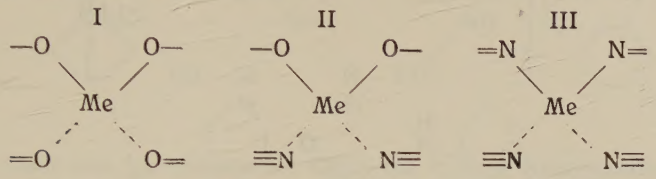
Ob dieser Typ verschieden ist von einem schon bekannten Typ II ist nicht wahrscheinlich, da in solchen Nebenvalenzringen ein weitgehender Ausgleich der Affinitäten stattfindet.

Die Schwermetallatome der inneren Komplexsalze sind meist zwei- oder dreiwertig.[3]) Sie tragen dementsprechend vier oder sechs Liganden koordiniert. Diese Liganden stellen in der überwiegenden Mehrzahl aller

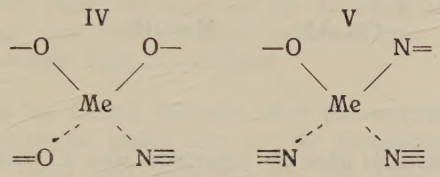
---

[3]) Ausnahme: Schmitz-Dumont und Motzkus, Kupferverbindung des Bis [α-methyl-β-indyl]-methens. Motzkus, Diss. Bonn 1929.

bekannten inneren Komplexsalze Sauerstoff- oder Stickstoffatome dar.[4]) Für ein koordinativ vierwertiges Zentralatom ergeben sich, gleiche Ligandenpaare vorausgesetzt, folgende Typen:



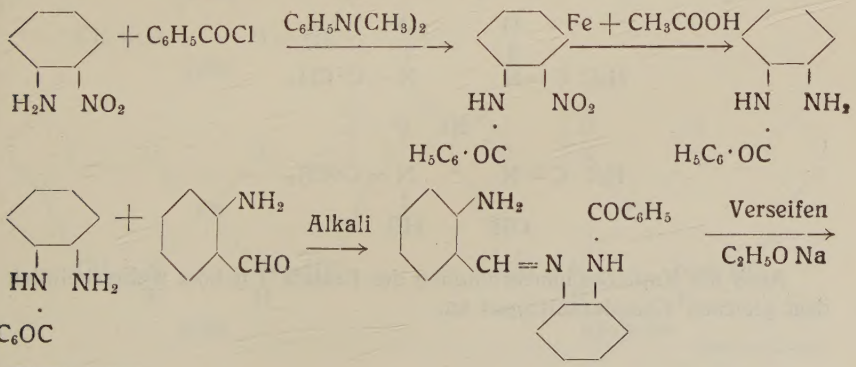
Bei ungleichen Ligandenpaaren ergeben sich Übergangstypen:



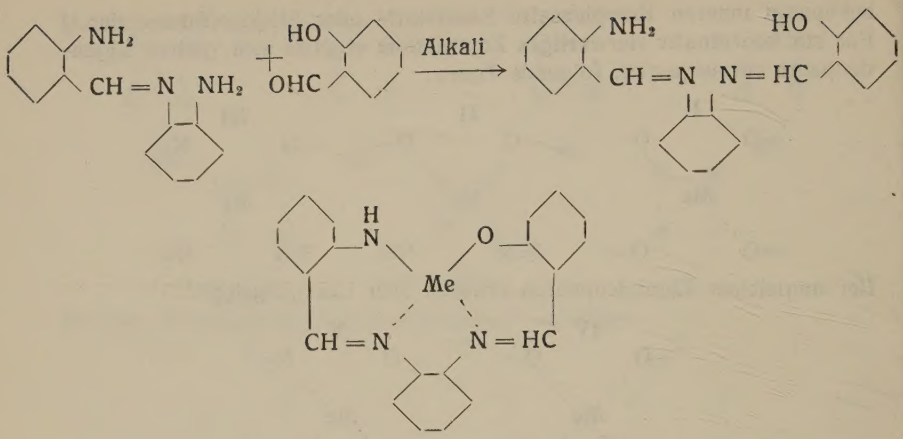
Der erste Typ ist verwirklicht in den Komplexsalzen der o-Oxykarbonylverbindungen, der zweite in den Komplexsalzen der o-Oxy-azomethine und der Aminokarbonsäuren[5]). Vertreter beider Typen sind zahlreich bekannt und gut untersucht. Einfachere Komplexsalze des dritten Typs waren bisher wenig bekannt, obwohl er gerade in physiologischer Hinsicht von überragender Bedeutung ist, gehören zu ihm doch der Blutfarbstoff und die Chlorophylle.

Die unsymmetrischen Komplexsalztypen sind bisher noch nicht verwirklicht worden. Der letztere müßte sich aber, fußend auf den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, recht einfach darstellen lassen.

Kondensiert man die freie Aminogruppe eines einfach substituierten o-Phenylendiamins mit einem o-Oxyaldehyd und die andere nach ihrer Regeneration durch Abspaltung des Substituenten mit einem o-Aminoaldehyd, so müßte nach Einführung eines Schwermetallatoms in die Schiff'sche Base dieser unsymmetrische Komplexsalztypus verwirklicht sein.

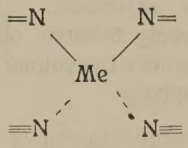


[4]) Ausnahme: Tiberg'sches Komplexsalz. B. 49, 2034 (1916).
[5]) Es seien nur diese wichtigsten Verbindungsklassen angeführt.



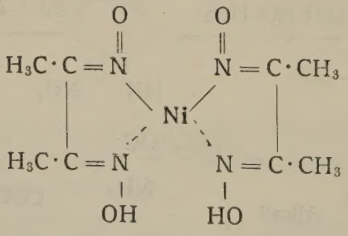
II. *Übersicht über die experimentellen Ergebnisse.*

Die vorliegende Arbeit erstreckt sich in ihrem ersten Teil auf Versuche, den Komplexsalztypus mit vier Stickstoff-Liganden um das Zentralatom



in seinen einfachsten Vertretern zu erfassen.

In der Literatur sind bisher nur wenige innere Komplexsalze dieses Typs beschrieben worden. Pfeiffer[6]) formuliert auf Grund der neueren Anschauungen Meisenheimers über den Verlauf der Beckmann'schen Umlagerung die inneren Komplexsalze der *a*-Diketon-dioxime nach diesem Typ, so daß der bekannten Tschugaeff'schen Diazetyl-dioxim-Nickelverbindung folgende Struktur zukommt:

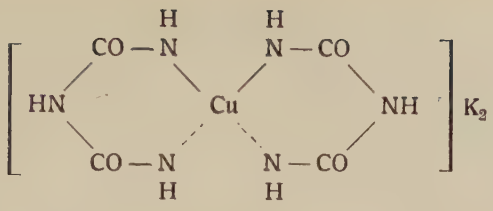


Auch die Kupferkaliumverbindung des Biurets[7]) gehört wahrscheinlich dem gleichen Komplexsalztypus an.

---

[6]) B. 61, 1. 103 (1928).

[7]) Werner-Pfeiffer, Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie. 5. Aufl. S. 304.

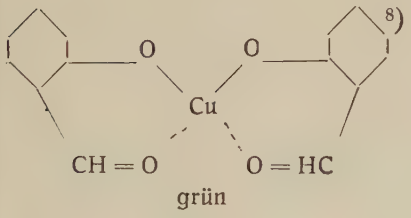


Da schon eine gut untersuchte Reihe von inneren Komplexsalzen der Schiff'schen Basen mit Salizylaldehyd als Karbonylkomponente beschrieben war, so lag es nahe, diese Versuche auf die analogen Verbindungen mit o-Aminobenzaldehyd statt Salizylaldehyd zu übertragen, um so zu Komplexsalzen des gesuchten Typs zu gelangen.

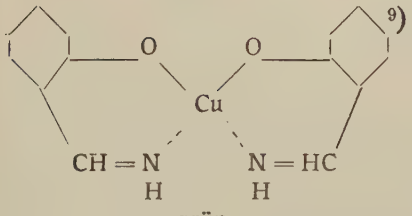
Die Aussichten auf Erfolg schienen nicht vielversprechend, war doch die primäre Aminogruppe bisher nur für die elektropositivsten Metalle substitutionsfähig. Umso überraschender war die Feststellung, daß sich die Schiff'schen Basen mit o-Aminobenzaldehyd als Karbonylkomponente mit Kupfer- und Nickelsalzen in ammoniakalischer oder alkoholischer Lösung leicht in die Kupfer- und Nickelkomplexsalze vom Typ des Blutfarbstoffes überführen lassen.

Die folgende Tabelle orientiert über die neu dargestellten Verbindungen und vergleicht sie mit den entsprechenden Komplexsalzen der Salizylaldehydreihe.

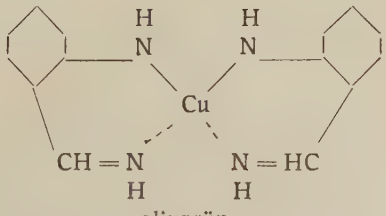
Kupfersalze.



grün

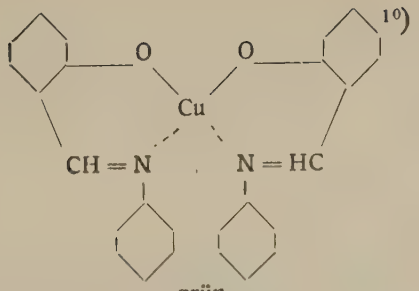


grün



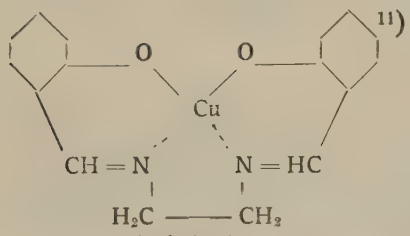
olivgrün

[8]) Ettling, A. 35, 254 (1840).
[9]) Diss. Bauer Bonn 1930.



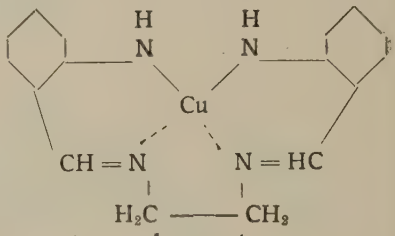
[10]

grün

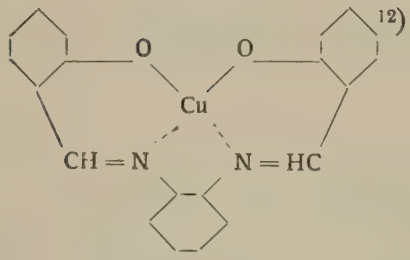


[11]

dunkelgrün

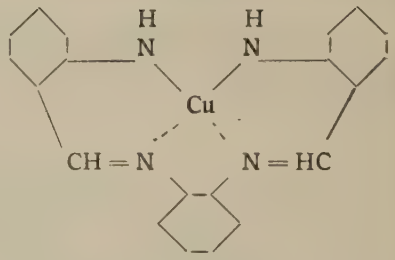


braunrot



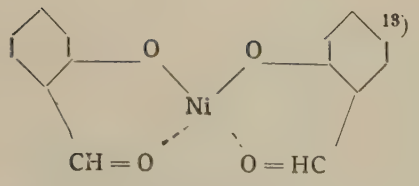
[12]

braunrot



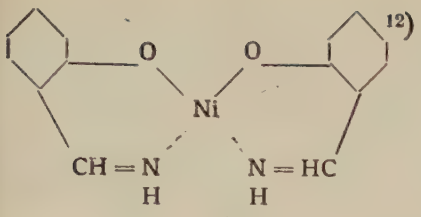
rotbraun

Nickelsalze.



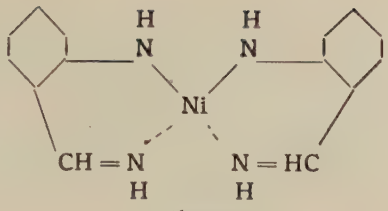
[13]

[10]) Schiff A. 150, 197 (1896). Zetsch. Helv. 8, 596 (1925).
[11]) Pfeiffer, Ann. 503, 84 ff. (1933).
[12]) Diss. Bauer, Bonn 1930.
[13]) Nur in Form von Derivaten dargestellt, z. B. Päonol-Nickel. Diss. Bauer Bonn 1930.

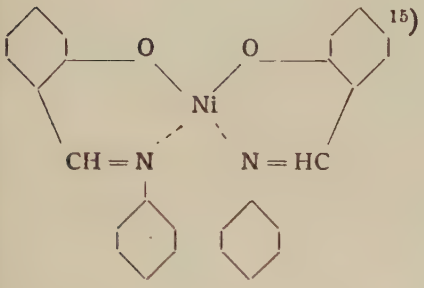


12)

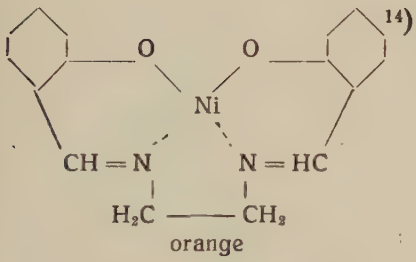
rot



rotbraun

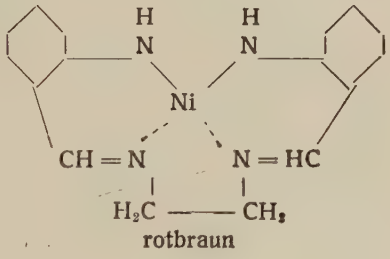


15)

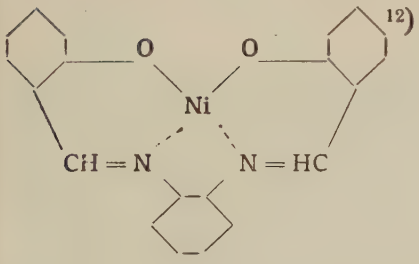


14)

orange

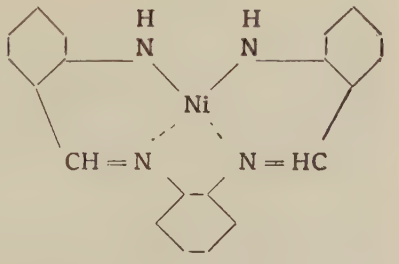


rotbraun



12)

rot



blaugrün

Die diesen Komplexsalzen zugrunde liegenden Schiff'schen Basen lassen sich durch Erhitzen der festen oder der in wässerigem Alkohol gelösten Komponenten darstellen. Sie zeichnen sich durch gutes Kristallisationsvermögen aus. In Wasser sind sie alle unlöslich. Die Schiff'schen Basen mit aliphatischen Diaminkomponenten sind farblos, mit aromatischen Diaminen gelb.

---

14) Pfeiffer Ann. 503, 84 ff. (1933).
15) Noch nicht dargestellt.

Die Bildungstendenz der Komplexsalze von Salizylaldehyd- und o-Aminobenzaldehyd-Derivaten zeigt quantitative Unterschiede. Es gelang nicht, die Komplexsalze des freien o-Aminobenzaldehyds darzustellen, während das beim Salizylaldehyd sehr wohl möglich ist. In den Salzen der entsprechenden Aldimine ist die Analogie jedoch wieder vorhanden.

Hier zeigt sich wie beim Salizylaldimin-kupfer die eigenartige Tatsache, daß eine Verbindung, welche unter gewöhnlichen Umständen nur wenig stabil ist, in Form von Komplexsalzen sehr beständig ist.

Da die Aldiminkomplexsalze der neuen Verbindungsklassen beständig sind, so ergibt sich daraus die Tatsache, daß die Iminogruppe mehr freie Restvalenz zum Zentralatom zur Verfügung hat als der Carbonylsauerstoff, und daß diese verstärkte Restaffinität die im Vergleich zur Hydroxylgruppe verminderte Substitutionsfähigkeit der Aminogruppe kompensiert und so in der Aldiminreihe Komplexsalzbildung zuläßt.

Für die gegenüber dem Karbonylsauerstoff vermehrte Restvalenz der Iminogruppe lassen sich auch experimentelle Beweise anführen. Pfeiffer und Bauer[16]) fanden, daß die Kupfersalze des Päonols noch in der Lage sind, Stickstoffbasen wie Pyridin und Anilin zu addieren. Diese Eigenschaft fehlt bei dem Kupfersalz des Päonolimins.

Da ein Benzolkern mehr Bindungsenergie beansprucht als ein einzelnes Wasserstoffatom, so war zu erwarten, daß die Substitution des Imidwasserstoffs der Aldimine durch einen Phenylrest die Tendenz zur Komplexsalzbildung abschwächen würde. Tatsächlich gelang es überhaupt nicht, Komplexsalze der o-Amino-aldehyd-anile darzustellen. Zwar konnten die Anile selbst auch nicht erhalten werden, aber in Form von Komplexsalzen müßten diese Verbindungen, Komplexsalzbildungstendenz vorausgesetzt, existenzfähig sein, wie es ja bei den Schwermetallkomplexen der Aldimine der Fall ist. Diese Tendenz zur Komplexsalzbildung fehlt aber offenbar, weil das die Nebenvalenz tragende Stickstoffatom durch den Phenylkern so belastet ist, daß nicht genügend Restvalenz zur Verfügung steht.

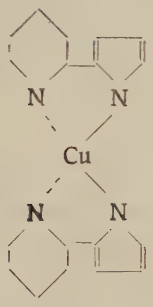
Nicht nur in den Formeln, sondern auch in den Eigenschaften entsprechen die neuen Verbindungen durchaus denen der Salizylaldehydreihe. Sie lassen sich aus den verschiedensten organischen Lösungsmitteln gut umkristallisieren; im allgemeinen sind die Kupferkomplexsalze leichter löslich und tieferfarbig als die des Nickels. Verglichen mit den entsprechenden Derivaten der Oxyreihe zeigen die Kupferkomplexsalze der neuen Verbindungen hellere, die Nickelkomplexsalze tiefere Farbe. Gegen verdünnte Alkalien sind die neuen Verbindungen sehr stabil, von verdünnten Säuren werden sie jedoch weit rascher als die Derivate der Oxyreihe zerstört.

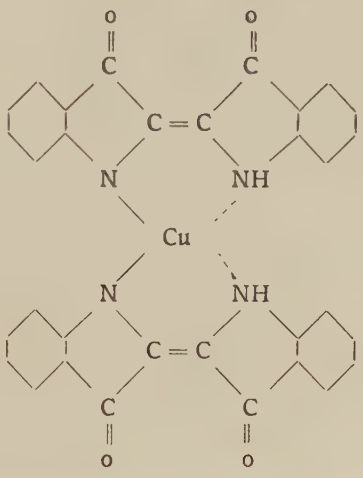
In den Schiff'schen Basen des o-Aminobenzaldehyds wird bei der Komplexsalzbildung der Wasserstoff der primären Aminogruppe und in den Derivaten des Salizylaldehyds der Wasserstoff der Hydroxylgruppe substituiert. Es konnte festgestellt werden, daß in der Reihe der Oxyderivate die Tendenz zur Komplexsalzbildung größer ist, was auf die verschieden große Beweglichkeit des Wasserstoffs der substitutionsfähigen Gruppe zurückzuführen ist.

[16]) Bauer, Diss. Bonn 1930.

Es lag nun nahe, die Fähigkeit zur Komplexsalzbildung an einer solchen substitutionsfähigen Gruppe zu untersuchen, die in ihrem sauren Charakter zwischen der Amino- und Hydroxylgruppe steht, zugleich aber Verbindungen des Komplexsalztyps mit vier Stickstoffliganden um das Zentralatom liefert. Eine Gruppe dieser Art schien in der Iminogruppe des Pyrrols vorzuliegen, denn dieser Heterozyklus zeigt in seiner Kaliumverbindung schon schwach sauren Charakter, also beweglichen Wasserstoff am Stickstoff.

In der Literatur finden sich einige Hinweise auf die Komplexsalzbildung von Pyrrolderivaten. So beschreibt E m m e r t [17]) die Kupferverbindung des *a* [*a'*-Pyridyl]-pyrrols und K u h n [18]) diejenigen des Indigos.





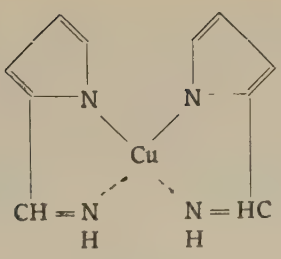
Wir fanden in den Schiff'schen Basen des Pyrrol-*a*-aldehyds geeignete Verbindungen, den gesuchten Komplexsalztypus darzustellen. Allerdings erfüllte sich nicht die Hoffnung, die in der Reihe der o-Aminobenzaldehydderivate vorhandenen Lücken in dieser Reihe auszufüllen. Auch bei den Derivaten des Pyrrol-*a*-aldehyds sind Komplexsalze des Aldehyds und des Aldehydanils nicht beständig.

In der Darstellungsweise, der Farbe und der Beständigkeit weisen sowohl die Schiff'schen Basen des Pyrrol-*a*-aldehyds als auch deren Metallsalze eine so vollständige Analogie zu den entsprechenden Derivaten des o-Aminobenzaldehyds auf, daß auf das dort Gesagte hingewiesen werden kann.

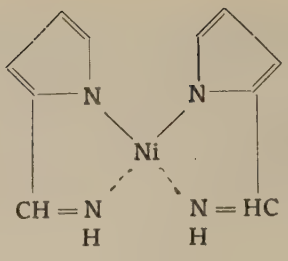
Die folgende Tabelle orientiert über die neu dargestellten Komplexsalze der Pyrrol-*a*-aldehydderivate.

---

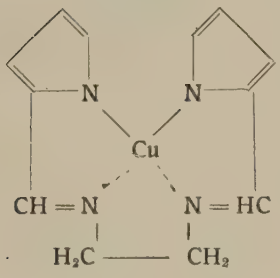
[17]) B. 60, 2. 2211 (1927).
[18]) B. 61, 1. 118 (1928).



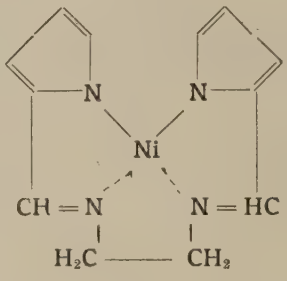
olivgrün



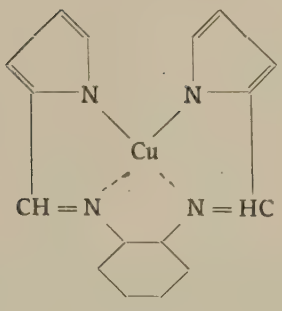
orange



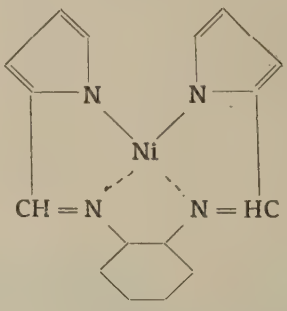
braunschwarz



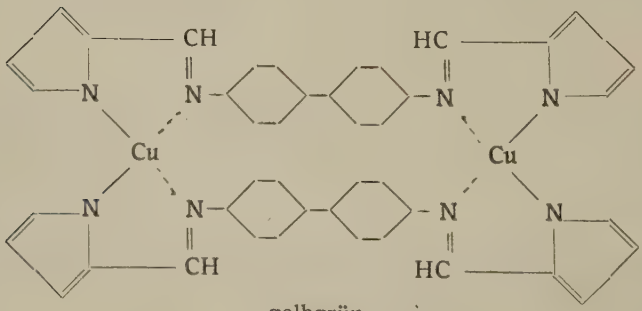
rot



grün



braunrot



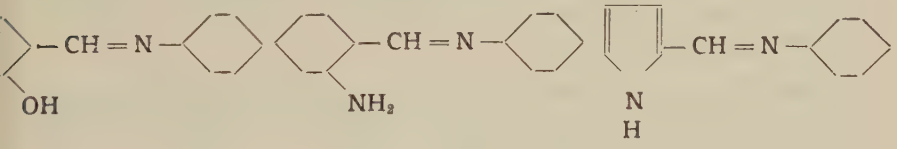
gelbgrün

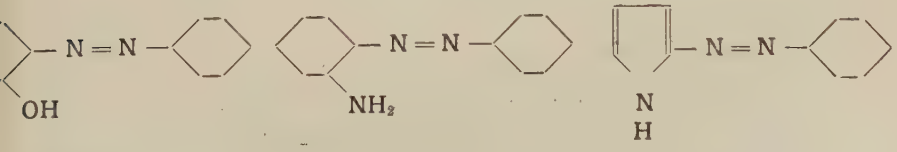
Der Benzidinverbindung muß aus Analogiegründen eine bimolekulare Konstitution zugeschrieben werden (siehe das folgende Kapitel).

Die trizyklischen orthokondensierten Nebenvalenzringe mit o-Aminobenzaldehyd als Komponente bieten die Möglichkeit, durch Ringschluß der beiden Aminogruppen durch eine beliebige Kohlenstoffkette einen Hauptvalenzring so zu orthokondensieren, daß das Metallatom auch diesem vierten Ring angehört.

Man würde dann zu tetrazyklischen Komplexsalzen gelangen, die dem Blut- und Blattfarbstoff direkt analog sind. In dieser Richtung wurde zunächst einmal untersucht, ob nach Substitution eines Wasserstoffatoms der Aminogruppe noch Komplexsalzbildung möglich ist. Es gelang nicht, vom o-Acetylaminobenzaldehyd-aethylendiimin eindeutige Kupferkomplexsalze zu isolieren. Es wurden daher weitere Versuche zur Darstellung tetrazyklischer Komplexsalze nicht unternommen.

Denkt man sich in den Kondensationsprodukten der Aldehyde mit Anilin die Methingruppe der Schiff'schen Basen durch ein dreiwertiges Stickstoffatom ersetzt, die Azomethingruppe also in die Azogruppe übergeführt, so gelangt man zu Azoverbindungen, die in Orthostellung zur Azogruppe eine substitutionsfähige Gruppe tragen. So leiten sich rein formal von den Schiff'schen Basen des Salizylaldehyds, Orthoaminobenzaldehyds und Pyrrolaldehyds mit Anilin die o-Oxy-, o-Amino- und Pyrrolazoverbindungen ab, die mit Schwermetallsalzen analog zur Azomethinreihe Metallkomplexsalze bilden.

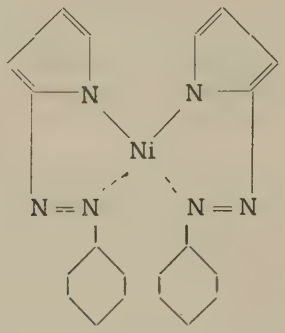




Während nun die Azomethinkomplexsalze vorläufig nur ein rein wissenschaftliches Interesse erregen, sind die entsprechenden Azoverbindungen technisch von überragender Bedeutung. Viele der wertvollsten Azofarbstoffe sind o-Oxyazofarbstoffe, deren orthoständige substitutionsfähige Hydroxylgruppe zur Komplexsalzbildung mit Schwermetallen

befähigt ist. Die Beizen- und Chromierungsfarbstoffe der Azoreihe sind nichts anderes als Komplexsalzbildner. Beim „Nachkupfern" wird die mit dem Azofarbstoff gefärbte Faser in einem Kupfervitriolbad einer Nachbehandlung unterzogen, wobei sich auf der Faser die inneren Komplexsalze des Kupfers bilden, die den Farbton ändern und dem Farbstoff eine größere Echtheit geben. Im Prinzip das gleiche geschieht bei den Pyrrol- und o-Aminoazofarbstoffen, nur daß in der Pyrrolreihe dieses Verfahren technisch keine Bedeutung hat.

Der erste der auf die Komplexsalzbildung bei Pyrrol-*a*-azofarbstoffen hinwies, war H. Fischer.[19]) Von diesen Verbindungen wurde von mir nur das Nickelsalz des Benzolazopyrrols, des Grundkörpers dieser Reihe, dargestellt. Es zeichnet sich durch seine Kristallisationsfähigkeit aus und hat namentlich konstitutionschemisches Interesse.



Trotz der großen technischen Bedeutung wurden die inneren Komplexsalze der Azofarbstoffe bisher sehr wenig vom wissenschaftlichen Standpunkt untersucht. Erst in der neueren Zeit beschäftigten sich einige Autoren[20]) mit der Untersuchung einfacher Grundkörper der Reihe in komplexchemischer Hinsicht.

Neu dargestellt wurden das Kobaltisalz des Benzolazo-*β*-naphtols[21]) und aus der Reihe der o-Oxyazobenzole[22]) das o-Oxyazobenzol-nickel[23]),

---

[19]) H. 132, 78 ff. (1923).

[20]) Charrier u. Biretta, G. Ch. ital. 56, 865-71. (1926.)
Cremonini „ „ „ 58, 372-79. (1928.)
Crippa „ „ „ 58, 716-26. (1928.)

[21]) Kupfer-Nickel- u. Kobaltsalze s. Charrier und Cremonini. a. a. O.

[22]) Crippa, G. Ch. Ital. 57, 20. (1927) konnte Metallkomplexsalze der Azobenzolreihe nicht isolieren.

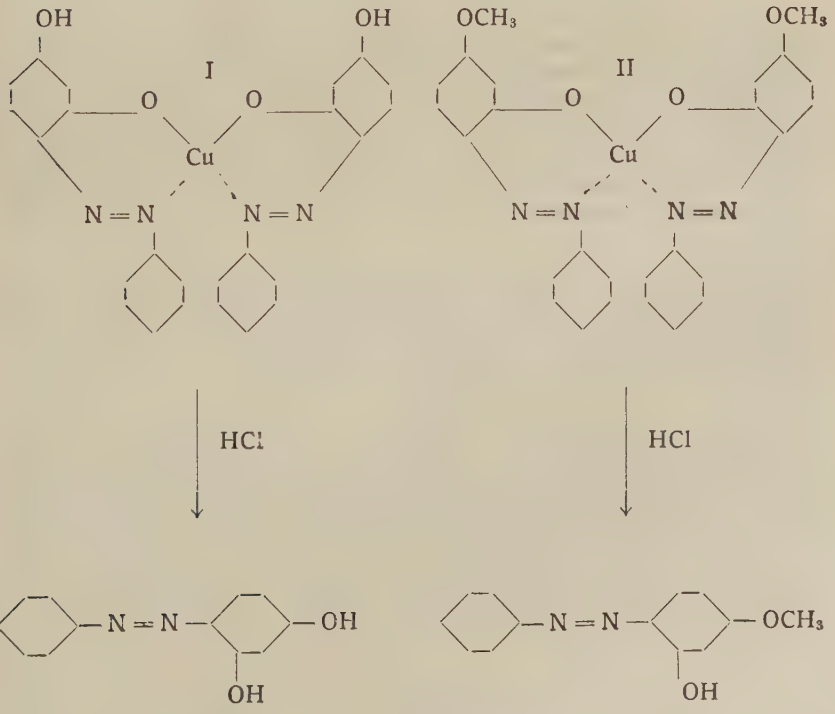
[23]) Das Kupfersalz hatte schon Bamberger dargestellt. B. 33, 2. 1950. (1900).

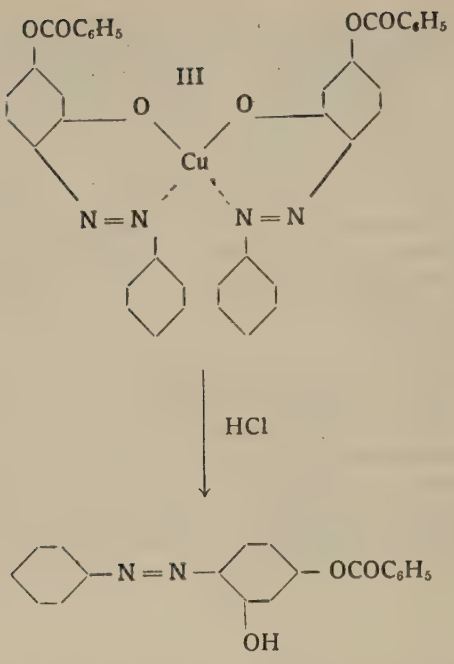
[24]) Darüber hinaus stellte H. Fischer (A. 468, 98, 1928/29) in der Porphyrinreihe sogar fest, daß manche Komplexsalze Reaktionen zugänglich sind, die bei der meatllfreien Verbindung nicht möglich sind. So gelang die Azetylierung des Deuteroporphyrins nur vom Deuterohaemin, nicht vom Deuteroporphyrin aus. Auch an den Abbauprodukten des Chlorophylls verwirklichte Willstätter eine Reihe von Reaktionen an magnesiumhaltigen Komplexen unter Erhaltung der Komplexnatur.

das Benzolazo-p-kresol-kupfer und das Kupfer- und Nickelsalz des Benzolazo-p-resorzins. Letztere Verbindungen sind von größerem Interesse. Da sie zwei Hydroxylgruppen enthalten, bleibt eine nach der Komplexsalzbildung frei und bedingt Alkalilöslichkeit, wodurch sich die Alkalistabilität dieser Verbindungen gut prüfen läßt.

Es zeigte sich, daß das Nickelsalz von verdünntem Alkali bei längerem Stehen langsam zersetzt wird, während das Kupfersalz unter denselben Bedingungen so stabil ist, daß eine Benzoylierung und Methylierung der freien Hydroxylgruppen des Kupferkomplexsalzes in alkakalischer Lösung gelang.

Diese Reaktionen zeigen, daß man mit Komplexsalzen genau so arbeiten kann wie mit jeder anderen chemischen Verbindung [24]). Durch Mineralsäure werden alle erwähnten Orthooxyazokomplexsalze gespalten, wobei die Ausgangsmaterialien zurückerhalten werden (siehe Beispiel I). Aus dem Methyläther II entsteht das Benzolazomonomethyl-resorzin und aus der Benzoylverbindung III eine Substanz, die aus Alkohol in roten Nadeln kristallisiert und den Schmelzpunkt 139° zeigt. Sie war noch nicht bekannt und erwies sich, wie erwartet, als Benzolazo-monobenzoyl-resorzin.





Diese Spaltungsreaktion hat auch konstitutionschemisches Interesse. Es gelingt in diesem Falle von zwei Hydroxylgruppen, die der Einwirkung eines Reagenzes unterliegen, die eine durch Komplexsalzbildung vor der Substitution zu schützen und nachträglich durch Säureeinwirkung in ursprünglichem Zustand wieder zu regenerieren. Man kommt so zu Verbindungen von eindeutiger Konstitution. Dieses Verfahren ist in gewissen Grenzen verallgemeinerungsfähig und etwa dem „Schützen" einer Aminogruppe durch Substitution mit nachträglicher Verseifung an die Seite zu stellen.

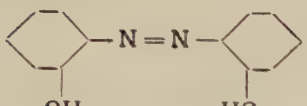
Komplexsalze mit freier, phenolischer Hydroxylgruppe sind in der Azomethinreihe ebenfalls bekannt und unterliegen den gleichen Reaktionen. So konnte von dem Resorzylaldehyd-aethylendiimin-kupfer durch Benzoylierung in alkalischer Lösung ebenfalls ein Benzoylderivat hergestellt werden [25]).

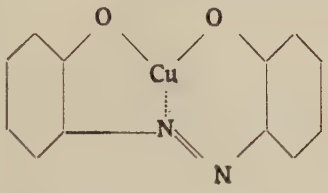
Jedoch scheint diese Beständigkeit nur bei den trizyklischen Azomethinkomplexen vorhanden zu sein, da eine Benzoylierung des Salizylaldehyd-p-oxyanil-kupfers unter Erhaltung des Komplexsalzes nicht gelang [26]). In der Oxyazomethinreihe sind also bizyklische Komplexsalze gegen Alkali instabiler als trizyklische, wodurch die Versuchsergebnisse in der o-Aminoazomethinreihe, in welcher bizyklische Komplexsalze überhaupt nicht erhalten werden konnten [27]), verständlich werden. Mithin

[25]) A. 503. 117. (1933).
[26]) Unveröffentlichte Untersuchung von Th. Hesse, Bonn.
[27]) Abgesehen von den Aldiminkomplexen.

scheint es so, als ob die inneren Komplexsalze der Azoreihe stabiler sind als die entsprechenden Verbindungen der Azomethinreihe.

Isomer zum Benzolazo-p-resorzin ist das o-o'-Dioxyazobenzol, das ebenfalls zur Komplexsalzbildung befähigt ist, aber ein Sonderverhalten zeigt.





Von dieser Grundsubstanz leitet sich eine technisch wichtige, umfangreiche Gruppe von beizenziehenden Azofarbstoffen ab.

Das Kupfersalz des o-o'-Dioxyazobenzols wird schon von Bamberger[28]) in einer Fußnote als existierend erwähnt, ohne daß eine Beschreibung der Verbindung erfolgt. Es wurde von mir nach demselben Verfahren wie alle übrigen Komplexsalze dargestellt und aus Nitrobenzol in braunen Nädelchen erhalten. Aus ammoniakalischem Methylalkohol kristallisiert es unter Addition eines Ammoniakmoleküls. Die Verbindung wird durch Säuren gespalten und ist alkalistabil, wodurch ihr innerkomplexer Charakter bewiesen ist; sie ist nicht alkalilöslich, so daß eine freie phenolische Hydroxylgruppe nicht vorhanden sein kann.

Die meisten technisch verwandten Azofarbstoffe sind Sulfosäuren. Es wurde daher auch je ein Vertreter einer o-Oxy- und o-Aminoazosulfosäure bezüglich des Komplexbildungsvermögens untersucht. Substanzen dieses Typs sind theoretisch einer doppelten Salzbildung fähig: Erstens an der Hydroxylgruppe (Bildung eines inneren Komplexsalzes), zweitens an der Sulfogruppe (Bildung gewöhnlicher binärer oder ternärer ionoider Salze).

Es besteht nun die Möglichkeit, daß beide Arten der Salzbildung nebeneinander verlaufen, oder daß nach Bildung eines inneren Komplexsalzes die Sulfogruppe in einen Dipol einbezogen wird, wodurch sie ihre ionoide Salzbildungstendenz verliert. Man erhält dann betainartige innere Komplexsalze. Die Tabelle auf S. 16 orientiert zunächst über die Versuchsergebnisse mit der Benzolazo-β-naphtolsulfosäure.

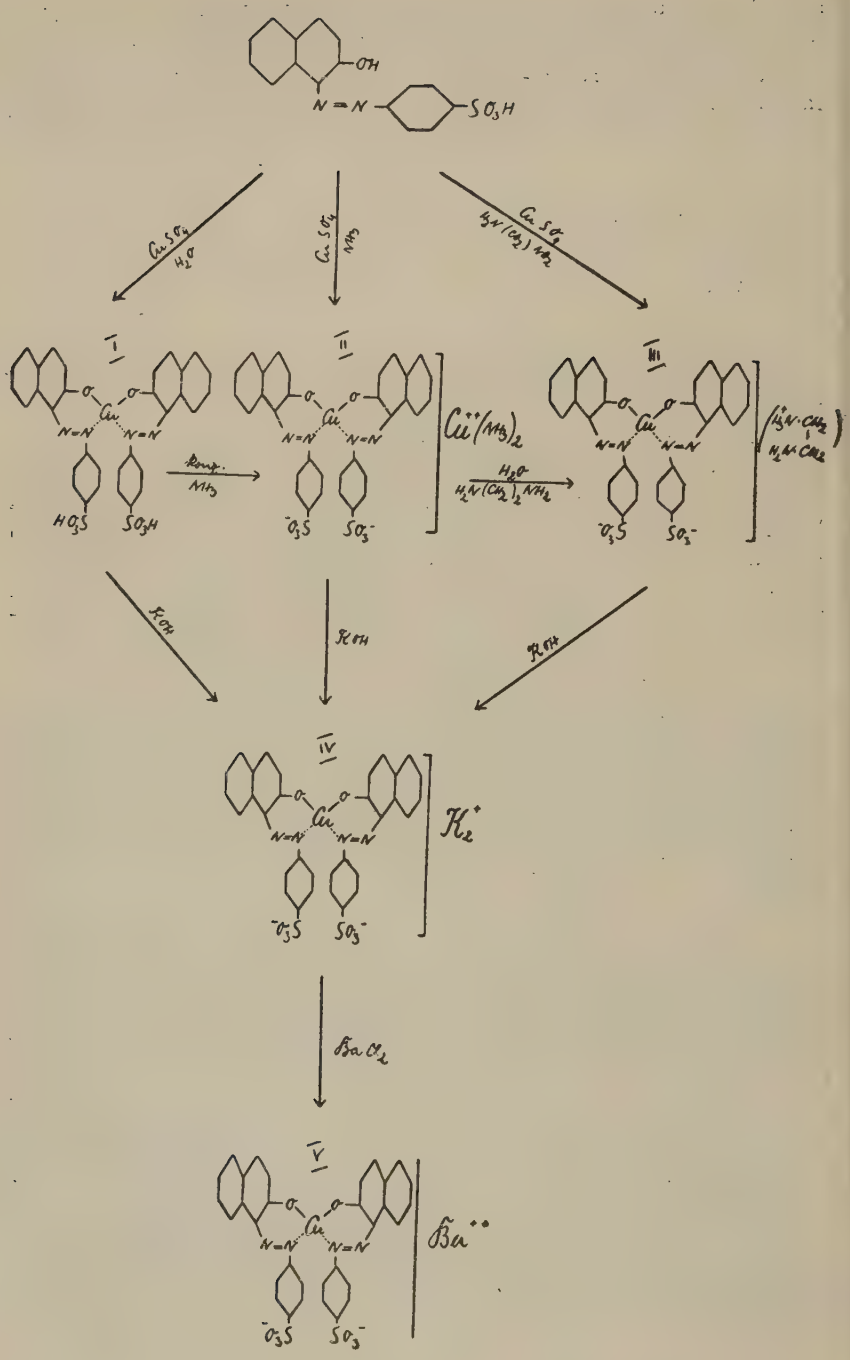
Der Umsatz in wässriger Lösung führt zu einer Verbindung, die auf Grund ihrer Alkalistabilität als innerer Komplex angesehen werden muß.

Ausgehend von dem Natriumsalz der Sulfosäure erhält man anscheinend keine quantitative Umwandlung zum innerkomplexen Salz.

Beim Umsatz in Amoniak wird auch bei großem Überschuß an Azokörper stets ein in sehr schwer löslichen grünen Nadeln erscheinendes

---

[28]) B. 33, 1. 1950. (1900).

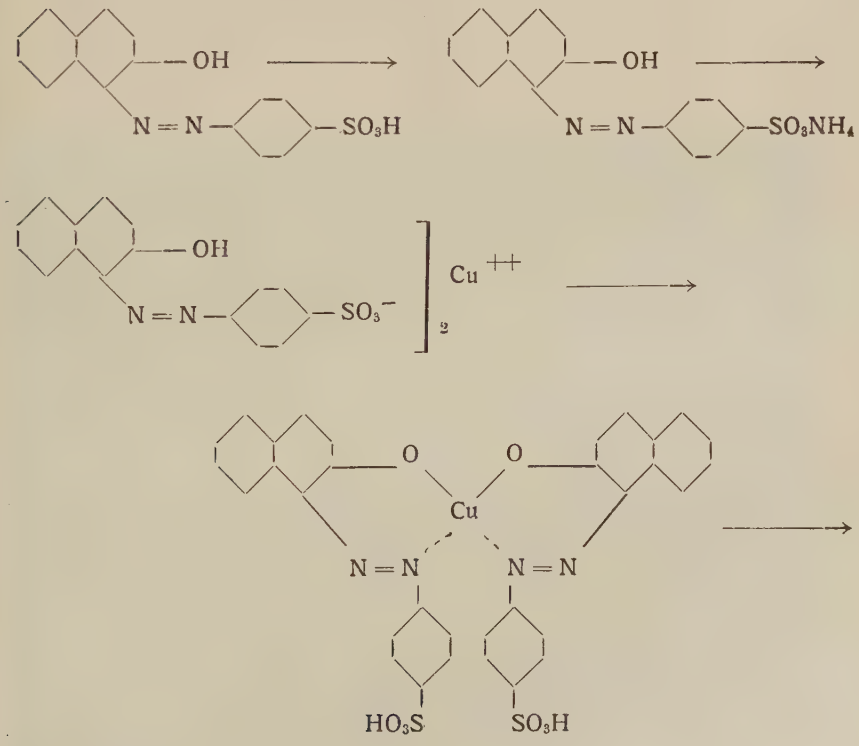

OH
N=N
SO3H
Cu SO4
H2O
Cu SO4
NH3
Cu SO4
H2N(CH2)2NH2
I
II
III
Cu(NH3)2
Konz. NH3
H2O
H2N(CH2)2NH2
HO3S
SO3H
O3S
SO3
KOH
KOH
KOH
IV
K2
BaCl2
V
Ba

Reaktionsprodukt II erhalten, das zwar nicht ganz analysenrein isoliert werden konnte, so doch eindeutig ein Verhältnis von Kupfer zu Azokörper wie 1 : 1 ergab. Als Zwischenprodukt der Reaktion ist sicher das Ammoniumsalz der Kupferkomplexsäure anzunehmen, welches Crippa[29]) anscheinend schon gefaßt hat, ohne es als inneres Komplexsalz zu erkennen. Dieser Autor gibt folgende Formel an:

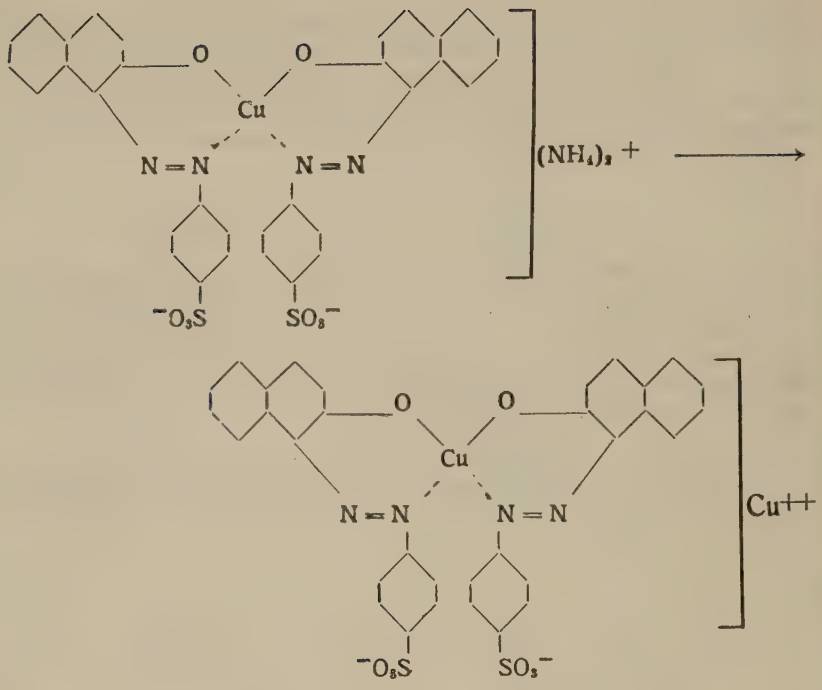
$$[OH(2)C_{10}H_6(1)N=N(1')\,C_6H_4(4')\,SO_3]_2\,Cu\cdot(NH_4)_2$$

Das grüne Kupfersalz II muß auf Grund der folgenden doppelten Umsetzungen als bimolekular angesehen werden, wobei die beiden im Molekül vorhandenen Kupferatome unterschiedliche Bindungen aufweisen. Der Ersatz eines Kupferatoms durch zwei Kaliumatome (Verbindung IV) weist der Verbindung eindeutig die Konstitution des Kupfersalzes einer Kupferbenzolazo-β-naphtolsulfosäure zu.

Der grüne Kupferkomplex II erscheint somit als Endprodukt einer Reihe aufeinanderfolgender Substitutionsprozesse und doppelter Umsetzungen.



[29]) G. Ch. Ital. 58, 724 (1928).



In aethylendiaminhaltiger Lösung entsteht auch bei Überschuß von Kupfersalz nur das saure Aethylendiaminsalz der Kupfer-benzolazo-*β*-naphtolsulfosäure III. Die Verbindung aus den drei verschiedenen Reaktionsmedien: neutral, ammoniakalisch und aethlendiaminhaltig, können ineinander übergeführt werden.

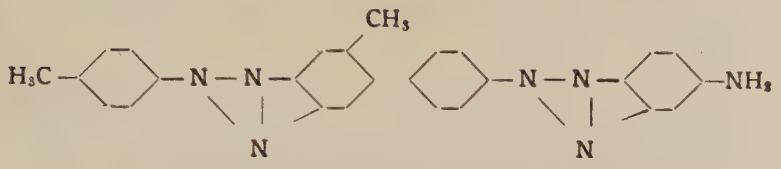
Die Reaktionsprodukte I, II und III gehen mit verdünnter Kalilauge in das gleiche Kaliumsalz der Kupferkomplexsäure über, das sich mit Bariumchloridlösung zu dem schwer löslichen Bariumsalz V umsetzt.

Auch bei dieser o-Oxyazosulfosäure bestätigt sich die schon vorher festgestellte Tatsache, daß die Kupferkomplexsalze der Azoreihe stabiler sind als die Nickelsalze. Diese werden, soweit sie sich überhaupt darstellen lassen, in alkalischer Lösung zersetzt.

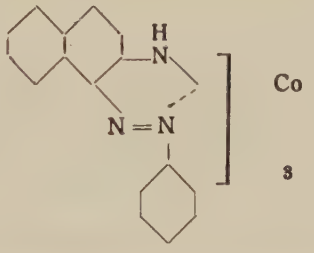
Sehr viel schwieriger liegen die Verhältnisse in der Reihe der o-Aminoazoverbindungen. Es ist bekannt, daß diese Körper sehr leicht zu Benzotriazolen oxydiert werden können. Die Anwendung von ammoniakalischem Kupferoxyd als Oxydationsmittel ist geradezu ein Patentverfahren zur Darstellung der Triazole [30]). Die Metallkomplexsalze der o-Aminoazoverbindungen müssen bei dieser Methode als Zwischenprodukte der Oxydation zu Triazolen aufgefaßt werden. Es war also vorauszusehen, daß diese Komplexe schwer isolierbar waren. Tatsächlich gelang es in der Azobenzolreihe überhaupt nicht, ein Metallkomplexsalz eines o-Aminoazokörpers zu erhalten. Es konnten stets nur die Triazole isoliert werden, so aus

[30]) D.R.P. 338 926 (C. 1921 IV, 1 709 Kalle & Co.).

6-Amino-3,4'-dimethylazobenzol das Tolylpseudoazimidotoluol und aus 2,4-Diaminoazobenzol das p-Amino-pseudoazimidobenzol.



In der Benzolazonaphthalinreihe sind die o-Aminometallsalze beständiger. Von Charrier, Cremonini und Crippa[31]) werden eine Reihe dieser Metallkomplexe beschrieben. Als einzige neue Verbindung dieses Typs wurde das Kobaltisalz des Benzolazo-β-naphtylamins dargestellt.

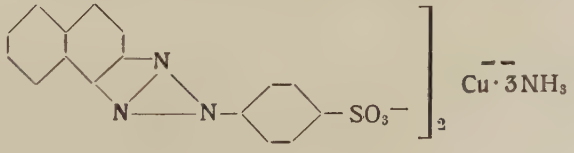


Auch diese Verbindung zeigt die charakterischen Eigentümlichkeiten der Azometallkomplexe: Alkalistabilität und Säureempfindlichkeit. Darüber hinaus unterliegen die o-Aminoazokomplexsalze beim Erwärmen in Substanz oder in beliebigen Lösungsmitteln leicht der Oxydation zu Triazolen.

Bei der Untersuchung des Komplexbildungsvermögens der Benzolazo-β-naphtylaminsulfosäure konnte festgestellt werden, daß die von Crippa angegebene Formel für das Kupfersalz der Säure nicht dem experimentellen Befund entspricht. Crippa formuliert wie folgt:

$$[NH_2(2)\,C_{10}H_6(1)\,N = N(1')\,C_6H_4(4')SO_3]_2Cu \cdot 4\,NH_3K_2$$

Nach der von dem Autor gegebenen Vorschrift wurden auch die von ihm beschriebenen glänzenden, hellen Blättchen („un complesso in pagliette chiare lucenti") erhalten, doch muß der Verbindung die Konstitution eines Kupfersalzes der Benzol-1,2-naphtotriazolsulfosäure gegeben werden.



[31]) a. a. O.
[32]) Schmidt, B. 54, 2. 2194 (1921).

Da 1. die Substanz überhaupt kein Kalium enthält,

2. Die Farbe hellblau ist, während alle Schwermetallkomplexe der Azoverbindungen tieffarbig sind, zum mindestens charakteristische Farbtöne aufweisen,

3. sich die Verbindung in konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelbgrüner Farbe löst. Wäre noch ein Azorest vorhanden, so würde, gleichgültig in welcher Bindung er sich befindet, die charakteristische tiefblaue Halochromie des Azofarbstoffes auftreten.

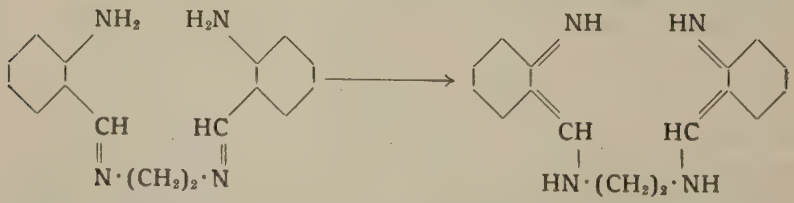
4. Durch Zersetzung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff Benzol-1,2-naphtotriazolsulfosäure erhalten wird.

III. *Konstitution der dargestellten Verbindungen.*

Die beschriebenen Komplexsalze sowohl der Azomethin- wie der Azoreihe sind dadurch charakterisiert, daß sie sämtlich zwei spiranartig miteinander verknüpfte heterozyklische Nebenvalenzringe erster Art aufweisen, die bei den meisten Komplexsalzen der Azomethinreihe noch durch einen Nebenvalenzring zweiter Art orthokondensiert sind, so daß in diesen Fällen das Metallatom allen drei Ringen gemeinsam angehört.

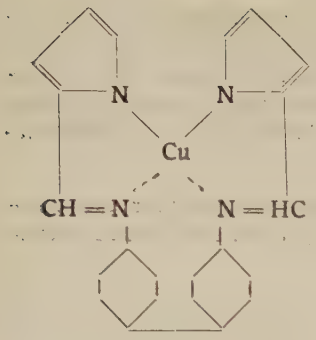
An der Komplexsalznatur der Azomethinderivate besteht kein Zweifel.

Ihre Konstitution ergibt sich aus den Gesetzen, die für die Bildung der inneren Komplexsalze noch stets bestätigt gefunden wurden, denen zufolge die inneren Komplexsalze fast ausnahmslos heterozyklische Fünfer- oder Sechserringe enthalten. Will man nicht eine unwahrscheinliche Wanderung des Wasserstoffatoms der Aminogruppe zum Stickstoffatom der Azomethingruppe annehmen, unter Ausbildung eines chinoiden Kerns,

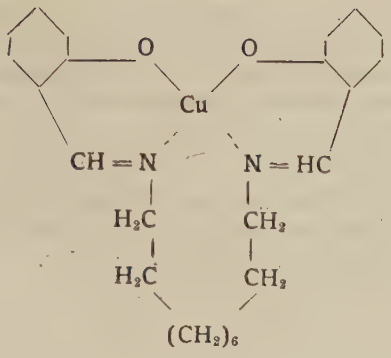


so kommt als Träger der Nebenvalenzbindung nur das koordinativ ungesättigte Stickstoffatom der Azomethingruppe in Betracht.

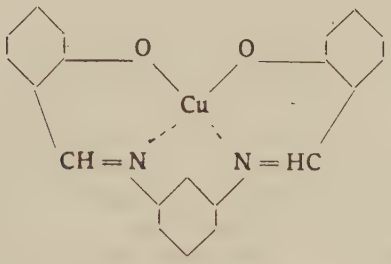
Durchmustert man nun die Reihe der dargestellten Azomethin-Komplexverbindungen, so zeigt es sich, daß das Kupfersalz des Pyrrolaldehyd-diphenylendiimins im Gegensatz zu den übrigen Gliedern dieser Reihe eine uncharakteristische Farbe und kein Kristallisationsvermögen besitzt und in sämtlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Formuliert man den Benzidin-Komplex analog den anderen Komplexsalzen der Pyrrolaldehydreihe, so kommt man zu folgender Konstitution I:



I



II



III

Der orthokondensierte heterozyklische Nebenvalenzring zweiter Art würde aus elf Ringgliedern bestehen. Nun sind heterozyklische hochatomare Hauptvalenzringe durchaus möglich (Ruzicka). Pfeiffer hat auch hochatomare heterozyklische Nebenvalenzringe dadurch stabilisieren können, daß er sie in noch höher atomare heterozyklische Hauptvalenzringe eingebaut hat. So weist nach ihm das Salizylaldehyd-dekamethylendiimin-kupfer (II)[33]) einen heterozyklischen Hauptvalenzring von 21 Ringgliedern auf, in den ein Nebenvalenzring mit 13 Gliedern eingebaut ist.

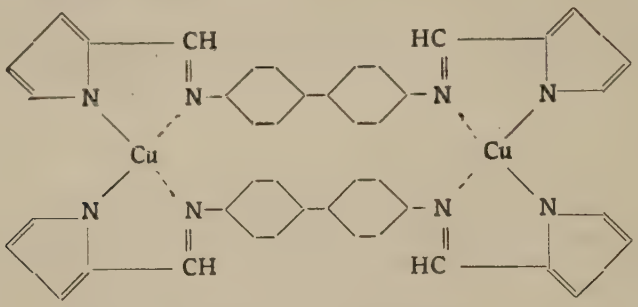
Die Konstitutionsfrage des Pyrrolaldehyd-diphenylendiimin-kupfers konnte nicht direkt experimentell gelöst werden, da die Unlöslichkeit des Komplexes eine Molekulargewichtsbestimmung nicht zuließ. Man war also auf Analogieschlüsse angewiesen.

Herr Dr. Pfitzner hat im Bonner Institut Molekulargewichtsbestimmungen von Komplexsalzen der Salizylaldehydreihe mit Derivaten des m-Phenylendiamins und Benzidins als Diamin-komponenten durchgeführt. Sämtliche Komplexsalze erwiesen sich als bimolekular. Demnach scheinen hochatomare heterozyklische Nebenvalenzringe zweiter Art in monomolekularer Form aus spannungstheoretischen Gründen nur dann existenzfähig zu sein, wenn die Ringglieder der aliphatischen Reihe ange-

[33]) A. 503. 97 (1933.)

hören, d. h. mit anderen Worten: aromatische Ringe lassen sich (mit Ausnahme der Orthoverbindungen) nicht spannungsfrei in heterozyklische Nebenvalenzringe zweiter Art einbauen. So ist nicht einmal der Nebenvalenzsechsring mit seiner sonst so großen Bildungstendenz existenzfähig, wenn er, wie im Salizylaldehyd-m-phenylendiimin-kupfer (III) [34]), eine Metakondensation am Benzolkern vermitteln soll.

Es muß also dem Pyrrolaldehyd-diphenylendiimin-kupfer aus Analogiegründen ebenfalls ein doppeltes Molekulargewicht und damit folgende Konstitution zugeschrieben werden.

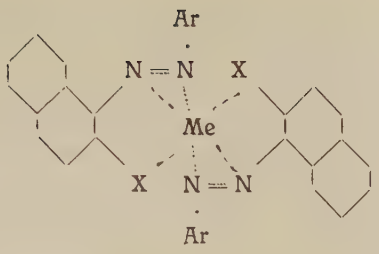


Man kommt so zu zweikernigen Metallkomplexsalzen, in welchen im vorliegenden Falle in einen heterozyklischen Hauptvalenzring mit 34 Gliedern ein heterozyklischer Nebenvalenzring mit 24 Gliedern eingebaut ist, welcher jedoch in seinem Aufbau keinem der bisher bekannten drei Typen von Nebenvalenzringen ohne weiteres zuzuordnen ist. Am nächsten steht dieser Nebenvalenzring den Nebenvalenzringen zweiter Art.

Bei den Schwermetallsalzen der Azofarbstoffe erhebt sich zunächst die Frage: sind diese Verbindungen tatsächlich innere Komplexsalze? Von den Autoren, die bisher die Metallsalze der o-Oxy- und o-Aminoazoverbindungen experimentell bearbeitet haben, wird diese Frage unterschiedlich beantwortet. Noch fußend auf den inzwischen widerlegten Anschauungen von Kunz [35]) über die Konstitution der Indigoschwermetallsalze machen sich Charrier und Crippa die Kunz'sche Auffassung von der rein nebenvalenzmäßigen Bindung des Zentralatoms auch für die von ihnen dargestellten Verbindungen zu eigen, obwohl gerade Crippa Ergebnisse veröffentlicht, die mit seiner Formulierung nicht in Einklang stehen. Er fand nämlich, daß die Benzolazo-β-naphtolaether nicht mehr der Komplexsalzbildung fähig sind. Er erklärt dieses Verhalten mit der Hypothese, der Aetherrest sättige von dem Sauerstoff einen so großen Affinitätsbetrag ab, daß für die Nebenvalenzbindung nicht genügend Restaffinität mehr vorhanden sei, mithin keine Komplexe entstehen könnten. Crippa legt also die Nebenvalenzbindung sowohl an die substitutionsfähige Gruppe als auch an die Azogruppe und formuliert wie folgt:

---

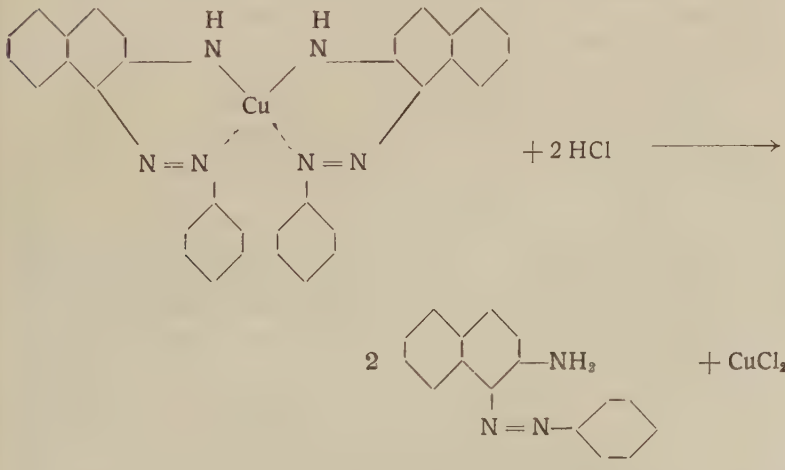
[34]) A. 503. 98 (1933).
[35]) B. 60, 217 (1927).



Cremonini gibt auf Grund experimenteller Untersuchungen eine innerkomplexe Formulierung an.

Grundsätzlich läßt sich der innerkomplexe Charakter eines Salzes gegenüber der Auffassung einer rein additiven Konstitution mit nur nebenvalenzartig gebundenen Metallatomen nach drei Methoden feststellen:

1. Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome. Nach dieser Methode konnte Kuhn[36]) beweisen, daß das Kupfersalz des Indigos ein Substitutionsprodukt ist. Cremonini[37]) übertrug diese Methode auch auf die Azokomplexe, konnte aber kein eindeutiges Resultat erzielen. Die Gasentwicklung übertraf um ein Vielfaches die berechnete auf Grund von Umsetzungen des Komplexsalzes während der Bestimmung.
2. Untersuchung der Spaltungsreaktion mit Säuren. Bei den inneren Komplexsalzen muß sie nach der Gleichung I

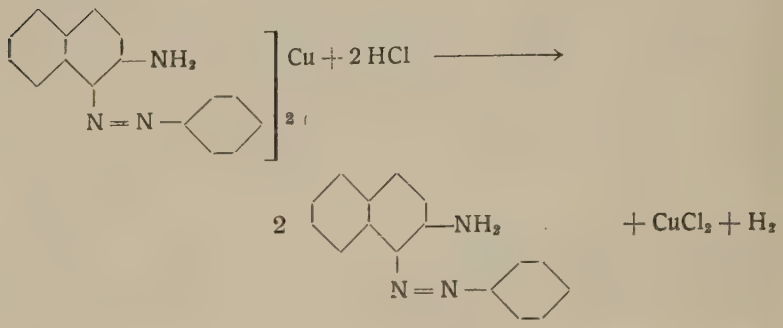


erfolgen, wobei der Azokörper regeneriert wird und das anorganische Salz des Metallatoms entsteht.

---

[36]) B. 61, 1. 118 (1928).
[37]) G. Ch. Ital. 58, 372 (1928).

Bei einer rein additiven Bindung des Metalls an den Azokörper muß nach der Gleichung II



neben den obigen Produkten noch Wasserstoff auftreten. Dieser Wasserstoff müßte entweder als solcher oder auf Grund von Reduktionsprodukten, sei es des Metallsalzes, sei es der Azokomponente, zu finden sein. Cremonini hat gezeigt, daß die Gleichung I zutrifft, weshalb er seinen Metallsalzen innerkomplexen Charakter zuspricht.

3. Einbau in Komplexsalze. Diese von A. Werner[38]) stammende Methode beruht auf dem Nachweis, daß die valenzmäßig einwertigen Azoreste kordinativ zweiwertig sind, d. h. zwei Koordinationsstellen besetzen. Dann muß aber das Metallatom außer mit der Azogruppe noch mit dem Aminostickstoff bzw. dem Hydroxylsauerstoff verbunden sein. Man versucht also nach dieser Methode, die Azomoleküle in Komplexsalze eines Zentralatoms von konstanter Koordinationszahl einzubauen. Als solche eignen sich vor allem die Kobaltkomplexe. Diese Methode, die von Pfeiffer und Mitarbeitern[39]) schon mit Erfolg durchgeführt wurde, führte bei dieser Arbeit in der Azoreihe nicht zum Ziel. Der Einbau von Benzolazo-β-naphtol und Benzolazo-β-naphtylamin in cis-Hydroxoaquo-diaethylendiamin-kobaltibromid oder in cis-Chloro-aquo-diaethylendiamin-kobaltisulfat gelang nicht. Die evtl. intermediär entstehenden Kondensationsprodukte sind so unbeständig, daß stets nur die disproportionierten Kobaltikomplexe der Azofarbstoffe isoliert werden konnten.

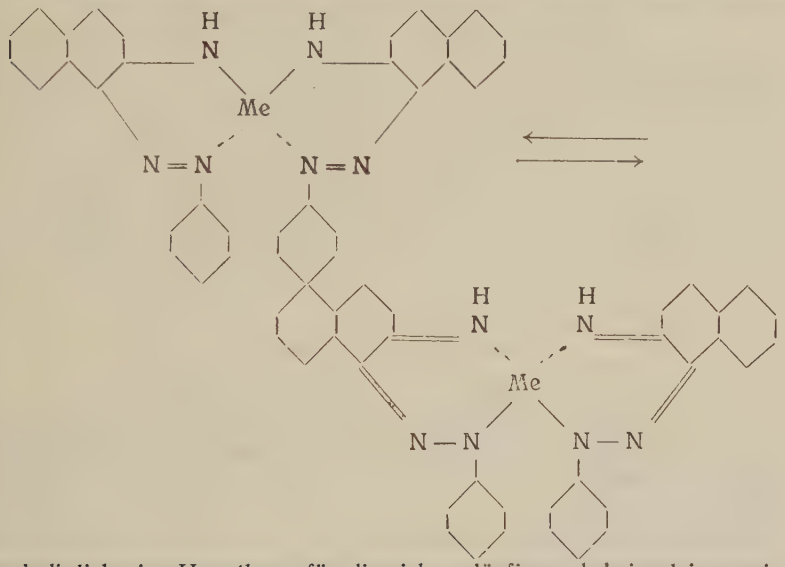
Die Tatsache, daß es mir nicht gelang, Komplexsalze des m-Oxy- und p-Oxyazobenzols zu erhalten, weist darauf hin, daß nur die ortho-ständige Hydroxylgruppe durch Schwermetall substituiert werden kann. Sie muß also gegenüber den beiden anderen Stellungen irgendwie bevorzugt sein; da die Beweglichkeit des Hydroxylwasserstoffs in allen drei Isomeren ungefähr die gleiche ist, kann das Sonderverhalten der Orthostellung nur durch einen Nebenvalenzringschluß erklärt werden, der bei m- und p-ständigem Hydroxyl aus sterischen Gründen unmöglich ist.

[38]) Helv. I. 78 (1918).
[39]) B. 60, I. 305 (1927). B. 61, I. 103 (1928).

Der Nebenvalenzringschluß aber ist gleichbedeutend mit der Bildung innerer Komplexsalze.

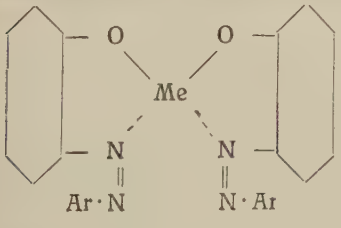
Die spezielle Konstitution der Oxy- und Aminoazokomplexe hängt von der Formulierung der Ausgangsstoffe selbst ab. Schon lange herrschen Meinungsverschiedenheiten, ob den Oxyazoverbindungen eine azoide oder chinoide Konstitution zukommt. Burawoy[40]) kommt auf Grund spektroskopischer Messungen zu dem Schluß, daß sämtliche aromatischen o-Oxyazo-Verbindungen Chinonphenylhydrazone sind. Da aber anderseits eindeutig feststeht, daß Alkyl- und Acyl- substituierte o-Oxyazo-Farbstoffe existieren, die sich von der azoiden Form ableiten, so kann man die einfache Annahme machen, daß die Salzbildung mit Schwermetallen ebenfalls von dieser Form ausgeht, ohne daß man dadurch in theoretische Schwierigkeiten kommt.

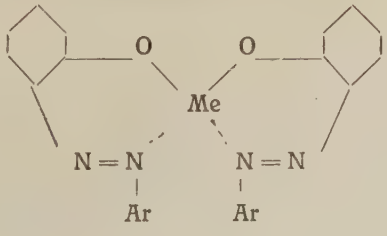
Die Annahme eines tautomeren Gleichgewichts zwischen beiden Formen



wäre lediglich eine Hypothese, für die sich vorläufig noch keinerlei experimentelles Material beibringen läßt.

Weiter ist von konstitutionschemischem Interesse die Frage, welches Stickstoffatom der Azogruppe Trägerin der Nebenvalenzkraft ist; je nach der speziellen Annahme, die man macht, kommt es zur Ausbildung eines heterozyklischen Nebenvalenzfünfer- oder Sechserringes.

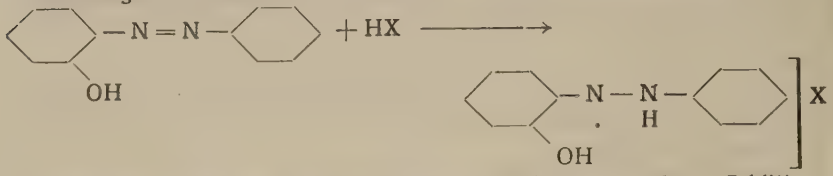




[40]) A. 503. 180 (1933).

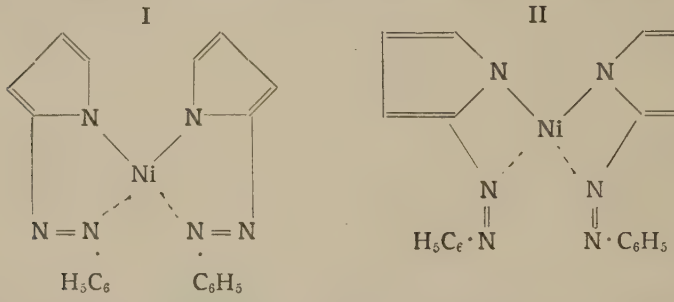
Vom Standpunkt der Bayer'schen Spannungstheorie aus sind beide Ringe in ihrer Bildungstendenz fast gleichwertig, der Fünferring eher noch etwas bevorzugt.

Die Halochromieerscheinungen der Azobenzolderivate werden heute so gedeutet, daß das Wasserstoffatom der Säuren koordinativ an ein Stickstoffatom tritt, während der Säurerest sich ionoid an das dem auxochromhaltigen Benzolkern benachbarte Stickstoffatom addiert[41]).



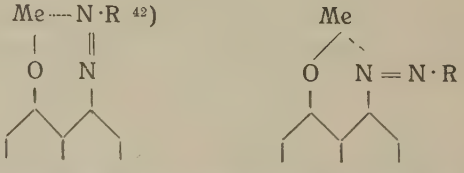
Das auxochromferne Stickstoffatom neigt also zu unpolarer Addition, könnte daher auch als Trägerin der Nebenvalenz bevorzugt sein.

Bei dem Benzolazopyrrol-nickel liegt ganz sicher ein Fünfring vor. Formuliert man nämlich diesen Komplex nach den beiden theoretisch möglichen Formen,



so sieht man ohne weiteres, daß II nicht in Frage kommen kann, weil sich hier ein heterozyklischer Viererring bilden müßte, der erfahrungsgemäß kaum vorkommt.

Dieses Ergebnis läßt sich aber nicht verallgemeinern, da bei den Perioxyazofarbstoffen des Naphtalins aus den gleichen spannungstheoretischen Gründen bei der Komplexsalzbildung die Nebenvalenz an das dem Auxochrom benachbarte Azostickstoffatom gelegt werden muß, da andernfalls ein unwahrscheinlicher heterozyklischer Nebenvalenzsiebenring entstehen müßte.



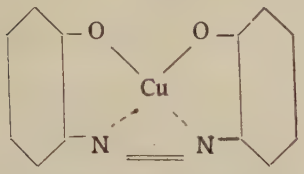
[41]) Das erklärt auch die große Säureempfindlichkeit sämtlicher Azo- wie Azomethinkomplexe. Die Wasserstoffionen konkurrieren mit dem Zentralatom um die Affinität des Azostickstoffs, verdrängen deshalb das Schwermetall aus seiner nichtionoiden Bindung, weil ihre Affinität zum Stickstoffatom eine größere ist, da sie ihre Nebenvalenzbetätigung in eine Hauptvalenz umwandeln können.

[42]) Azofarbstoffe des 1,5-Dioxynaphtalins finden ausgedehnte Verwendung zu Beizenfarbstoffen.

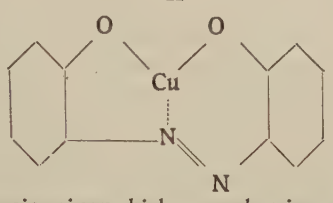
Es scheint so, als ob je nach dem vorliegenden Fall bald das eine, bald das andere Stickstoffatom der Azogruppe die Nebenvalenz trägt.

Aus dem Rahmen der übrigen Komplexsalze fällt in konstitutionschemischer Hinsicht das Kupfersalz des o-o'-Dioxyazobenzols heraus. Die Molekulargewichtsbestimmung dieser Verbindung bereitete Schwierigkeiten, wies jedoch eindeutig auf einen monomolekularen Wert hin. Da die Verbindung alkalistabil ist, kann nur eine innerkomplexe Formulierung in Betracht kommen. Möglich sind die beiden Formeln:

I



II



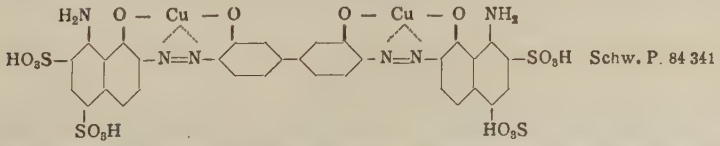
Formel I ist sehr unwahrscheinlich, da sie einen bisher noch nie mit Sicherheit konstatierten heterozyklischen Nebenvalenz-Dreierring enthält. In Formel II kommt dem Kupferatom die sonst seltene Koordinationszahl III zu, welche aber durch die Tatsache wahrscheinlich gemacht wird, daß der Komplex ein Ammoniakmolekül zu addieren vermag, wodurch die normale Koordinationszahl IV erreicht wird. Eine Verbindung der Formel I müßte, falls Ammoniakaddition überhaupt möglich ist, zwei Moleküle anlagern, um zur Koordinationszahl VI zu kommen [43]).

IV. *Zusammenfassung.*

1. In der vorliegenden Arbeit konnten einfache Verbindungen vom Komplexsalztypus des Blutfarbstoffes mit vier Stickstoffliganden um ein Schwermetallatom als Zentrum dargestellt werden.
2. Es wurde die überraschende Feststellung gemacht, daß die aromatische primäre Aminogruppe dann durch ein Schwermetallatom substituiert werden kann, wenn die Möglichkeit zur Ausbildung eines inneren Komplexsalzes gegeben ist.
3. Die Azokomplexsalze und die Azomethinkomplexsalze zeigen in ihren Eigenschaften weitgehende Übereinstimmung, so daß die Herstellung von Beizenfarbstoffen auf der Grundlage der Schiff'schen Basen möglich erscheint.

---

[43]) In der Patentliteratur wird ein neuer technischer kupferhaltiger Azofarbstoff referiert, der sich von diesem Grundkörper ableitet.



Schw. P. 84 341

Diese Formulierung enthält den heterozyklischen Nebenvalenz-Dreierring, der für den Grundkörper nicht befürwortet werden kann.

Experimenteller Teil.

A. INNERE KOMPLEXSALZE VON SCHIFF'SCHEN BASEN.

I. *Derivate des o-Aminobenzaldehyds.*

o-Aminobenzaldehyd [44]) wird dargestellt durch Reduktion von o-Nitrobenzaldehyd mit Ferrosalzen und Ammoniak.

8 g reiner o-Nitrobenzaldehyd werden in einer 90° heißen Lösung von 140 g Ferrosulfat in 240 ccm Wasser und 3 ccm $^1/_5$ n. Salzsäure suspendiert. Der o-Nitrobenzaldehyd schmilzt. Er wird durch Umschütteln emulgiert. Dann gibt man unter dauerndem Umschütteln 25 ccm konzentriertes Ammoniak hinzu, verschließt den Kolben mit Kork und Luftkühler und schwenkt ihn so lange in 90° warmem Wasser, bis der durch Ammoniakzusatz grün gewordene Kolbeninhalt wieder gelb ist. In der gleichen Weise werden noch 50 ccm konzentriertes Ammoniak in Portionen von je 10 ccm hinzugegeben, bis zuletzt der Kolbeninhalt grün bleibt. Rotes Lackmuspapier soll jetzt von den aus dem Kolben entweichenden Dämpfen blau gefärbt werden. Gleich anschließend wird der gebildete o-Aminobenzaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Er kristallisiert aus dem Destillat bei Eiskühlung in farblosen, glänzenden Blättern aus. Die Ausbeute wird durch Sättigung mit Kochsalz und Ausäthern wesentlich erhöht.

Schmelzpunkt: 40°. Ausbeute: 3,2—3,6 g.

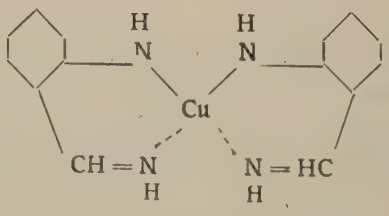
Die Ausbeute ist stark abhängig von der Reinheit des Ausgangsmaterials.

Ein Kupfer- oder Nickelsalz des o-Aminobenzaldehyds in wässriger, alkoholischer oder alkalischer Lösung herzustellen, gelang nicht. Der o-Aminobenzaldehyd wurde je nach der Versuchsdauer in mehr oder weniger polymerisierter Form zurückgewonnen.

a) Derivate des o-Aminobenzalimins.

Das freie o-Aminobenzalimin ist nicht bekannt und jedenfalls unter gewöhnlichen Bedingungen nicht beständig.

1. o-Aminobenzalimin-kupfer.



1,25 g Kupfersulfat werden in 50 ccm konz. Ammoniak gelöst und dann in der Lösung 0,6 g o-Aminobenzaldehyd suspendiert. Wird nun auf dem

[44]) B. 34. 1. 1329. (1901).

Wasserbad langsam erwärmt, so bildet sich ein brauner Niederschlag, der abgesaugt und so lange mit verdünntem Ammoniak gewaschen wird, bis das Filtrat kein Kupfer mehr enthält. Dann wäscht man mit Wasser nach und trocknet im Vakuumexsikkator über Calziumchlorid.

Olivgrünes, kristallines Pulver. Ausbeute, 0,35 g.

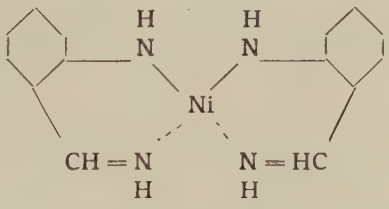
Da sich die Verbindung nicht umkristallisieren ließ, so wurde sie mehrmals mit Benzol, Alkohol und zuletzt mit Wasser ausgekocht.
Analyse: Substanz im Vakuumexsikkator über Calziumchlorid getrocknet.

3,600 mg Substanz 0,950 mg CuO
2,690 „ „ 0,436 ccm N_2(20°: 757 mm)
ber. 21,06 % Cu gef. 21,08 % Cu
18,57 „ N 18,81 „ N
für $C_{14}H_{14}N_4Cu$ (M. G. = 301,5).

Als Nebenprodukt bildet sich ein braunes Öl, das wahrscheinlich aus polymerisierten o-Aminobenzaldehyd besteht.

DasKomplexsalz ist sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. In den höher siedenden löst es sich unter teilweiser Zersetzung.

2. o-Aminobenzalimin-nickel.



1,4 g Nickelsulfat werden in 50 ccm konz. Ammoniak gelöst und in der Lösung 0,6 g o-Aminobenzaldehyd suspendiert. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad bildet sich ein roter Niederschlag, der nach einhalbstündigem Erhitzen heiß abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf dem Trockenschrank getrocknet wird.

Dunkelrotes, amorphes Pulver. Ausbeute 0,55 g.

Kristallisiert aus siedendem Nitrobenzol in dunkelroten, rhombischen Plättchen.

Da sich das Komplexsalz erst oberhalb 150° in erheblichem Betrage in Nitrobenzol löst, beim Filtrieren der Lösung daher auf dem Filter wieder ausfällt, so bedient man sich am besten eines Heißwassertrichters mit harten Lötstellen, der mit siedendem Nitrobenzol gefüllt ist. Das kristallisierte Produkt wird zum Schluß mehrmals mit Benzol ausgekocht.
Analyse: Substanz bei 100° im Vakuum getrocknet.

8,940 mg Substanz: 2,256 mg NiO
5,380 „ „ : 0,875 ccm N_2 (21°: 760 mm)
ber. 19,73 % Ni gef. 19,83 % Ni
18,89 „ N 18,88 „ N
für $C_{14}H_{14}N_4Ni$ (M. G. = 296,5)

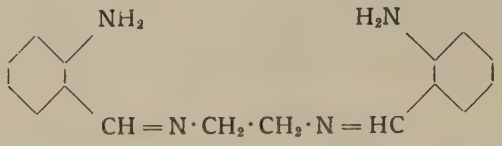
Das Komplexsalz ist in heißem Pyridin und heißem Nitrobenzol gut löslich mit roter Farbe, in heißem Anilin mit grüner Farbe; fast unlöslich in sämtlichen anderen Lösungsmitteln.

b) Versuche zur Darstellung von Komplexsalzen des o-Aminobenzalanils.

Das o-Aminobenzalanil existiert noch nicht. Es konnte durch Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit Anilin in alkalisch-alkoholischer Lösung nicht in fester Form gewonnen werden. Es bildete sich stets ein gelbbraunes Öl, das nicht kristallisierte. Dieses Öl wurde in Alkohol aufgenommen und mit Kupfersulfatlösung versetzt. Es konnte keine Komplexsalzbildung beobachtet werden.

Auch der Versuch einer Kondensation des o-Aminobenzalimin-kupfers mit Anilin führte zu keinem Erfolg.

c) o-Aminobenzaldehydaethylendiimin.



4,2 g fein gepulverter o-Aminobenzaldehyd werden in kleinen Portionen in 5 g 25%iges Äthylendiamin eingetragen. Die ersten Portionen des Aldehyds lösen sich klar in dem Amin auf. Nach einigen Minuten beginnt sich die Lösung zu trüben; unbekümmert darum gibt man den Aldehyd weiter zu, rührt mit einem Glasstab um und läßt stehen. Nach einer halben Stunde ist der Kolbeninhalt zu einer weißgrauen, etwas feuchten Masse erstarrt. Zur Beendigung der Reaktion kann man etwas auf dem Wasserbad erwärmen. Das überschüssige Aethylendiamin wird mit Wasser ausgezogen, das Rohprodukt dann auf Ton bei 100° getrocknet.

Grauweißes Pulver. Ausbeute: quantitativ.

Kristallisiert aus Benzol in großen, farblosen, perlmutterglänzenden Blättern. Schmelzpunkt 178°.

Analyse: Substanz bei 100° getrocknet.

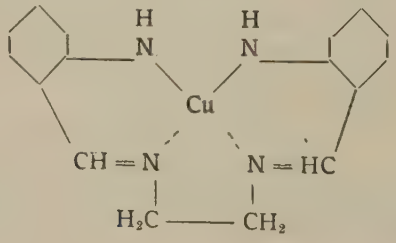
5,432 mg Substanz: 0,982 ccm N_2 (18,5° : 751 mm)

ber. 21,05 % N gef. 20,94 % N

für $C_{16}H_{18}N_4$ (M. G. = 266)

Die Substanz ist unlöslich in Wasser; mittellöslich in Alkohol, Benzol, Xylol, Ligoin und Chloroform; leicht löslich in Aceton, Dioxan und Pyridin.

1. o-Aminobenzaldehydaethylendiimin-kupfer.



2,5 g o-Aminobenzaldehydaethylendiimin werden in 150 ccm 80%igem Alkohol suspendiert. Zu der auf dem Wasserbad unter Rückfluß siedenden Suspension wird langsam eine Lösung von 5 g Kupfersulfat in 70 ccm 10%igem Ammoniak gegeben. Sofort scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag aus. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wird heiß abgesaugt, erst mit verdünntem Ammoniak, dann mit Wasser gewaschen und auf dem Trockenschrank getrocknet.

Braunes Pulver. Ausbeute: 1,5 g.

Kristallisiert aus Xylol in rotbraunen, glänzenden Plättchen. Die Kristallisation ist ebenso gut möglich aus Alkohol, Benzol, Anilin und Pyridin.

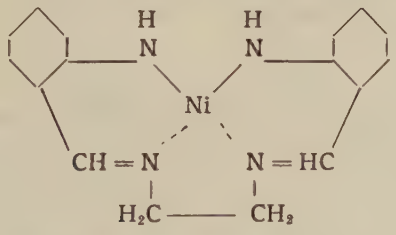
Analyse: Substanz bei 135° im Vakuum getrocknet.

9,778 mg	Substanz:		2,356 mg	CuO	
5,544 „	„	:	0,812 ccm	N_2 (18°: 751 mm)	
4,550 „	„	:	9,825 mg	CO_2	
4,550 „	„	:	1,980 „	H_2O	
ber. 19,39	%	Cu	gef. 19,25	%	Cu
17,10	„	N	16,98	„	N
58,63	„	C	58,89	„	C
4,89	„	H	4,87	„	H

für $C_{16}H_{16}N_4Cu$ (M. G. = 327,5).

Das Komplexsalz ist schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in siedendem Benzol, Xylol, Pyridin und Anilin mit rotbrauner Farbe.

2. o-Aminobenzaldehydaethylendiimin-nickel.



0,6 g 50%iges Aethylendiamin werden mit 1,2 g o-Aminobenzaldehyd durch einhalbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad kondensiert. Dann wird ohne Isolierung des Kondensationsproduktes mit 40 ccm Alkohol aufgenommen. In die am Rückfluß siedende alkoholische Suspension werden 1,4 g Nickelsulfat, in 25 ccm 10%igem Ammoniak gelöst, gegeben. Sofort fällt ein dunkelroter Niederschlag aus, der nach einstündigem Erhitzen heiß abgesaugt, mit verdünntem Ammoniak und Wasser gewaschen und auf dem Trockenschrank getrocknet wird.

Braunrotes, amorphes Pulver. Ausbeute: 1,2 g.

Kristallisiert aus Anilin sowie Pyridin in braunen, glänzenden Plättchen, ohne daß Lösungsmittel angelagert wird.

Analyse: Substanz im Vakuum bei 135° getrocknet.

0,0417 g	Substanz:	0,0202 g	$NiSO_4$
5,848 mg	„ :	0,884 ccm	N_2 (20°: 747 mm)

ber. 18,08 % Ni gef. 18,37 % Ni
17,31 „ N 17,31 „ N
für $C_{16}H_{16}N_4Ni$ (M. G. = 323,5).

Das Komplexsalz ist sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; mit rotbrauner Farbe leicht löslich in siedendem Anilin und Pyridin.

Ein Eisensalz des o-Aminobenzaldehydaethylendiimins konnte nicht dargestellt werden. Nach der gleichen Methode, die zur Gewinnung des Kupfer- und Nickelsalzes angewandt wurde, isolierte ich ein Produkt, das kein Eisen enthielt, nach Eigenschaften und Schmelzpunkt aber von dem Ausgangsmaterial verschieden war. Es wurde nicht weiter versucht.

Gleichfalls negativ verliefen Versuche, Vanadin- und Uranylkomplexe darzustellen.

d) o-Acetylaminobenzaldehyd-aethylendiimin.

1. Darstellung von o-Acetylaminobenzaldehyd.[45])

2,4 g o-Aminobenzaldehyd werden in 2 ccm Äther gelöst. Dann gibt man 2 g Essigsäureanhydrid mit 1 ccm Äther hinzu. Das Gemisch läßt man in einem verschlossenen Kölbchen 24 Stunden stehen, fällt die klare Lösung mit Wasser und kristallisiert den Niederschlag aus Wasser um.

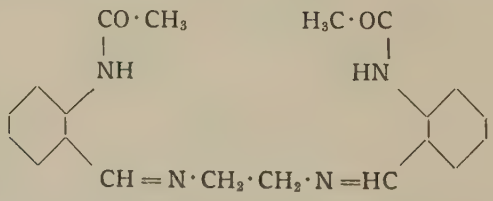
Farblose Nadeln. Ausbeute: quantitativ. Schm. 70°.

2. Kondensation mit Aethylendiamin.

1,63 g Acetylaminobenzaldehyd werden in 10 ccm einer 5%igen Aethylendiaminlösung eingetragen. Das Gemisch erstarrt allmählich zu einem dicken Brei, der auf dem Wasserbad kurze Zeit erwärmt wird. Dann saugt man heiß ab, wäscht mehrmals mit Wasser und trocknet auf Ton.

Weißes Pulver. Ausbeute: 1,7 g.

Kristallisiert aus Methylalkohol in farblosen, nadelförmigen Kristallaggregaten. Schmelzpunkt 200°.



Analyse: Substanz bei 100° getrocknet.
4,850 mg Substanz: 0,680 ccm N_2 (24°: 761 mm)
ber. 16,00 % N gef. 16,14 % N
für $C_{20}H_{22}O_2N_4$ (M. G. = 250).

Die Verbindung ist leicht löslich in Pyridin, heißem Alkohol, Dioxan, Azeton; schwerlöslich in aromatischen Lösungsmitteln.

Ein Kupfersalz dieser Base darzustellen, gelang nicht. In alkoholischer Lösung trat kein Umsatz ein; das Ausgangsmaterial wurde zurückerhalten. In ammoniakalischer Lösung unterliegt die Schiff'sche Base Zersetzungsreaktionen, wie aus dem intensiven Geruch nach Acetamid beim Kochen mit ammoniakalischer Kupfersalzlösung hervorgeht. Beim Eindampfen der

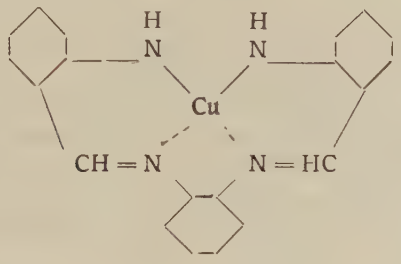
[45]) Camps, Ar. 237, 682.

Reaktionslösung hinterblieben glasartige, blaugrüne Rückstände, aus denen kein Komplex isoliert werden konnte.

e) Derivate des o-Aminobenzaldehyd-o-phenylendiimins.

Das o-Aminobenzaldehyd-o-phenylendiimin ist noch nicht bekannt. Es konnte durch Kondensation von o-Aminobenzaldehyd und o-Phenylendiamin in alkalischer Lösung aus dem sich bildenden gelbbraunen Öl nicht in fester Form isoliert werden. Das Reaktionsprodukt wurde daher in Form des Rohproduktes zur Darstellung der Komplexsalze weiter verarbeitet.

1. o-Aminobenzaldehyd-o-phenylendiimin-kupfer.



0,8 g o-Aminobenzaldehyd werden mit 0,4 g o-Phenylendiamin in 3 ccm Wasser und $^1/_2$ ccm verdünnter Natronlauge durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad kondensiert. Dann wird mit 30 ccm Alkohol aufgenommen, mit 1 g Kupferazetat versetzt, welches in 20 ccm Wasser suspendiert ist, und das Ganze gekocht. Es fällt ein dicker, flockiger, dunkelroter Niederschlag aus. Er wird noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, heiß abgesaugt, mit verdünntem Ammoniak und Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet.

Dunkelrotes Pulver. Ausbeute: 0,7 g.

Kristallisiert aus Pyridin in kleinen, braunroten Nädelchen mit grünem Oberflächenglanz.

Analyse: Substanz bei 100° getrocknet.

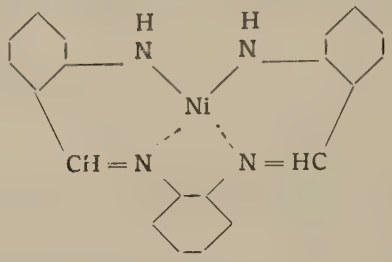
9,274 mg Substanz: 1,944 mg CuO
4,760 „ „ : 0,622 ccm N_2 (20° : 757 mm)

ber. 16,91 % Cu gef. 16,75 % Cu
14,91 „ N 15,14 „ N

für $C_{20}H_{16}N_4Cu$ (M. G. = 375,5).

Das Komplexsalz ist schwer löslich in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol und Xylol; leicht löslich mit blutroter Farbe in Chloroform, Anilin, Pyridin und Nitrobenzol.

2. o-Aminobenzaldehyd-o-phenylendiimin-nickel.



0,8 g o-Aminobenzaldehyd werden mit 0,4 g o-Phenylendiamin in 3 ccm Wasser und $^1/_2$ ccm verdünnter Natronlauge durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad kondensiert. Dann wird mit 30 ccm 90%igem Alkohol aufgenommen, eine Suspension von 1 g Nickelazetat in 20 ccm Wasser zugegeben, und das Ganze gekocht. Es fällt ein dunkelolivgrüner Niederschlag aus. Er wird noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dann saugt man heiß ab, wäscht mehrmals mit verdünntem Ammoniak und Wasser und trocknet auf Ton.

Olivgrünes Pulver. Ausbeute: 0,7 g.

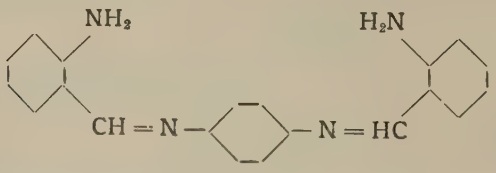
Kristallisiert aus Anilin in dünnen, verfilzten, grünblauen Nädelchen. Analyse: Substanz bei 100° getrocknet.

8,582 mg Substanz: 1,752 mg NiO
3,942 „ „ : 0,523 ccm N_2 (21°: 758 mm)
ber. 15,79 % Ni gef. 16,04 % Ni
15,11 „ N 15,37 „ N

für $C_{20}H_{16}N_4Ni$ (M. G. = 370,5).

Das Komplexsalz ist schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; leichter löslich mit dunkelroter Farbe in heißem Anilin, Pyridin und Nitrobenzol. Ablauf olivgrün.

d) o-Aminobenzaldehyd-p-phenylendiimin



0,6 g o-Aminobenzaldehyd werden mit 0,3 g p-Phenylendiamin in einem Kölbchen in 3 ccm Wasser und $^1/_2$ ccm verdünnter Natronlauge zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es fällt bald ein dunkles Öl aus, das beim Erkalten allmählich erstarrt. Es wird zur Entfernung von überschüssigem Amin mit Wasser ausgekocht, dann auf Ton getrocknet.

Schmutziges gelbes Pulver. Ausbeute: 0,75 g.

Kristallisiert aus Methylalkohol in gelben, verfilzten Nädelchen. Schmelzpunkt 215° unter teilweiser Zersetzung.

Analyse: Substanz bei 100° getrocknet.

5,576 mg Substanz: 0,855 ccm N_2 (16°: 746 mm)
ber. 17,83 % N gef. 17,78 % N
für $C_{20}H_{18}N_4$ (M. G. = 314).

Die Schiff'sche Base ist schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff (leichter löslich in der Wärme); leicht löslich in Azeton, Chloroform, Anilin, Pyridin und Nitrobenzol.

Versuche, einen Kupferkomplex in Pyridinlösung darzustellen, schlugen fehl. Die Schiff'sche Base wurde wieder zurückerhalten.

g) o-Aminobenzaldehyd-p-diphenylendiimin.

1g o-Aminobenzaldehyd wird in 5 ccm Wasser mit 1 g Benzidinhydrochlorid suspendiert, und das Ganze mit alkoholischer Natronlauge übersättigt. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag, der nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad mehrmals mit heißem Wasser ausgezogen und dann auf Ton getrocknet wird.

Gelbes Pulver. Ausbeute: quantitativ.

Kristallisiert aus Xylol in kleinen gelben Plättchen. Schmelzpunkt 273—274°.

Analyse: Substanz bei 100° getrocknet.

6,994 mg Substanz: 0,835 ccm N_2 (20°: 765 mm)
ber. 14,36 % N gef. 14,10 % N
für $C_{26}H_{22}N_4$ (M. G. = 390).

Die Schiff'sche Base ist schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in siedendem Chloroform, Pyridin, Anilin und Nitrobenzol.

Versuche, ein Kupferkomplexsalz in Pyridinlösung darzustellen, waren ergebnislos. Das Ausgangsmaterial wurde zurückerhalten.

II. *Derivate des Pyrrol-α-aldehyds.*

Pyrrol-*a*-aldehyd[46]) wird nach der Reimer-Tiemann'schen Aldehydsynthese aus Pyrrol, Chloroform und Alkali dargestellt.

In einem Rundkolben mit weitem Hals, dessen Korken drei Bohrungen besitzt (für Rückflußkühler, Rührer und Thermometer), werden 70 ccm Chloroform mit 200 ccm Alkohol und 20 g Pyrrol versetzt. Dann gibt man noch 85 ccm Wasser hinzu, erhitzt auf 40° und fügt allmählich unter lebhaftem Rühren eine kalte Lösung von 80 g Ätzkali in 160 ccm Wasser hinzu. Nach 1½stündigem Rühren wird zwölf Stunden bei 55—60° stehen gelassen; dann dampft man aus dem Kolben im Sandbad die Flüssigkeit solange möglichst rasch ab, bis lebhaftes Stoßen einsetzt. Der Rest wird mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben, bis der Rückstand zäh geworden

[46]) Fischer-Orth „Die Chemie des Pyrrols. Bd. I. 152.

ist. Das Destillat, $1^1/_2$ Liter, sättigt man mit Kochsalz, äthert dreimal mit je 300 ccm Äther aus und dampft die Ätherauszüge nach dem Trocknen mit Pottasche auf knapp 100 ccm ein. Der Rückstand wird der Vakuumdestillation unterworfen. Die Hauptmenge geht bei 17 mm bei 110—112° über. Das Destillat erstarrt bald zu farblosen Nadeln.

Ausbeute: 5 g. Schmelzpunkt 40—45°.

Auf Umkristallisation wurde verzichtet; das Präparat färbte sich bei längerem Stehen dunkel.

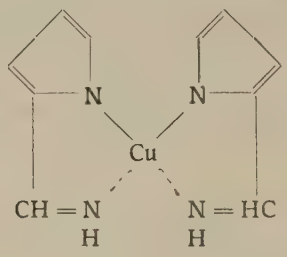
Aus dem Vor- und Nachlauf der Vakuumdestillation kann man die darin vorhandenen Mengen an Pyrrol-*a*-aldehyd gewinnen durch Kondensation mit Aethylendiamin. Das Kondensationsprodukt ist nach mehrmaliger Kristallisation aus Alkohol mit Tierkohle rein.

Kupfer- und Nickelkomplexsalze in wässeriger, alkoholischer oder alkalischer Lösung herzustellen, gelang nicht.

a) Derivate des Pyrrol-*a*-aldimins.

Das freie Pyrral-*a*-aldimin ist nicht bekannt und unter gewöhnlichen Bedingungen auch nicht beständig.

1. Pyrrol-*a*-aldimin-kupfer.



0,95 g Pyrrol-*a*-aldehyd werden in einem Rundkölbchen auf dem Wasserbad in 30 ccm Wasser gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 2,5 g Kupfersulfat in 20 ccm 10%igem Ammoniak. Nachdem man eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erhitzt hat, fällt bei tropfenweisem Zusatz von etwas verdünnter Natronlauge ein Niederschlag von braunroten Kristallen aus, der abgesaugt, mit verdünntem Ammoniak und destilliertem Wasser gewaschen und im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet wird.

Braunrote Kristallplättchen. Ausbeute: 1,0 g.

Kristallisiert aus Alkohol in braunroten, rhombischen Plättchen oder aus Chloroform in braunroten, sechseckigen Plättchen.

Analyse: Substanz im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

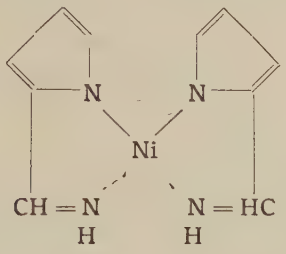
7,488 mg Substanz: 2,398 mg CuO
4,114 „ „ : 0,788 ccm N_2 (22°: 763 mm)
ber. 25,45 % Cu gef. 25,58 % Cu
22,45 „ N 22,25 „ N

für $C_{10}H_{10}N_4Cu$ (M. G. = 249,5)

Das Komplexsalz ist unlöslich in Wasser, Ligroin und Petrolaether; schwer löslich in Alkohol, Benzol und Xylol; leicht löslich in Aceton;

Chloroform und Anilin. Die Lösungsfarbe ist rot; sehr gut löslich in Pyridin mit grüner Farbe.

2. Pyrrol-*a*-aldimin-nickel.



0,95 g Pyrrol-*a*-aldehyd werden in einem kleinen Rundkölbchen auf dem Wasserbad in 30 ccm Wasser gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 2,8 g Nickelsulfat in 30 ccm 20%igem Ammoniak. Die Farbe der Lösung ist blaugrün. Man erhitzt auf dem Wasserbad eine Viertelstunde lang, ohne daß ein Niederschlag ausfällt. Erst bei tropfenweisem Zusatz von verdünnter Natronlauge bildet sich ein flockiger, gelbroter Niederschlag, der, mit verdünntem Ammoniak und Wasser gewaschen, auf dem Trockenschrank getrocknet wird.

Dunkelgraues, amorphes Pulver. Ausbeute: 0,9 g.

Kristallisiert aus Xylol in flitterartigen, orangegefärbten Kristallnadeln.

Analyse: Substanz getrocknet bei 100°.

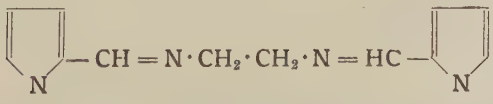
0,0362 g Substanz: 0,0229 g $NiSO_4$
3,628 mg „ : 0,718 ccm N_2 (23° : 768 mm)

ber. 23,93 % Ni gef. 23,99 % Ni
22,90 „ N 23,06 „ N

für $C_{10}H_{10}N_4Ni$ (M. G. = 244,5)

Das Komplexsalz ist schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; etwas besser löslich in siedendem Benzol und Xylol; leicht löslich in siedendem Pyridin, Anilin und Nitrobenzol. Lösungsfarbe: Orange.

b) Pyrrol-*a*-aldehyd-aethylendiimin.



2,83 g Pyrrol-*a*-aldehyd werden in kleinen Portionen in 15 g 10%iges Aethylendiamin eingetragen. Es bildet sich ein dicker, weißer Niederschlag, der nach kurzem Erwärmen abgesaugt, mit destilliertem Wasser mehrmals gewaschen und auf Ton getrocknet wird.

Grauweißes, sandiges Pulver. Ausbeute: 3,0 g.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle ist die Verbindung rein. Farblose, drusig aggregierte, viereckige Plättchen mit charakteristisch ausgebrochenen Ecken.

Schmelzpunkt gegen 175° unter Zusetzung.

Analyse: Substanz bei 100° getrocknet.

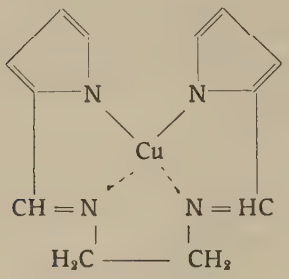
5,980 mg Substanz: 1,347 ccm N_2 (21,5°: 761 mm)

ber. 26,17 % N gef. 26,16 % N

für $C_{12}H_{14}N_4$ (M. G. = 214).

Die Schiff'sche Base ist schwer löslich in Alkohol, Xylol und Ligroin; leicht löslich in Dioxan, Chloroform, Anilin und Pyridin.

1. Pyrrol-*a*-aldehyd-aethylendiimin-kupfer.



Man löst 0,64 g Pyrrol-*a*-aldehyd-aethylendiimin in 15 ccm heißem 90%igem Alkohol und 0,75 g Kupfersulfat in 20 ccm verdünntem Ammoniak. Beim Zusammengießen beider Lösungen in der Hitze fällt ein olivgrüner Niederschlag aus, der nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad heiß abgesaugt, mit wenig verdünntem Ammoniak und Wasser gewaschen und im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet wird.

Dunkelolivgrünes Pulver. Ausbeute: 0,2 g.

Kristallisiert aus Alkohol bei raschem Abkühlen in sechseckigen, dunkelolivgrünen Plättchen; bei langsamem Abkühlen in breiten, braunschwarzen, glänzenden Nadeln.

Analyse: Substanz an der Luft getrocknet.

5,500 mg Substanz: 1,567 mg CuO

3,524 „ „ : 0,624 ccm N_2 (21°: 760 mm)

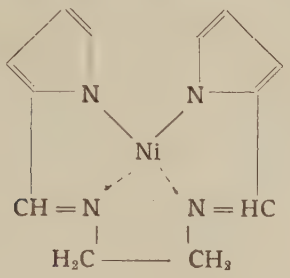
ber. 23,05 % Cu gef. 22,76 % Cu

20,33 „ N 20,56 „ N

für $C_{12}H_{12}N_4Cu$ (M. G. = 275,5).

Das Komplexsalz ist ziemlich schwer löslich in Alkohol; leicht löslich mit brauner Farbe in Benzol, Xylol, Chloroform, Pyridin und Anilin.

2. Pyrrol-*a*-aldehyd-aethylendiimin-nickel.



Fügt man zu einer Lösung von 1 g Pyrrol-*a*-aldehyd-aethylendiimin in 50 ccm siedendem Alkohol langsam eine Lösung von 1,4 g Nickelsulfat in 50 ccm 10%igem Ammoniak, so entsteht sofort eine intensive Rotfärbung. Schließlich beginnt ein rotbrauner Niederschlag auszufallen. Beim Erkalten kristallisieren lange, rote Nadeln des Nickelkomplexsalzes. Die Ausbeute wird vervollständigt durch Ausfällen mit Wasser. Man saugt das Gemisch von Kristallen und amorphem Niederschlag ab, wäscht mit verdünntem Ammoniak und Wasser und trocknet auf dem Trockenschrank.

Orangerotes Pulver. Ausbeute: 0,55 g.

Kristallisiert aus heißem 90%igem Alkohol bei langsamer Abkühlung in zentimeterlangen, breiten, roten Nadeln.

Analyse: Substanz bei 100° getrocknet.

0,0430 g Substanz: 0,0246 g $NiSO_4$
2,970 mg „ : 0,534 ccm N_2 (22°: 761 mm)
ber. 21,63 % Ni gef. 21,70 % Ni
20,70 „ N 20,83 „ N
für $C_{12}H_{12}N_4Ni$ (M. G. = 270,5).

Das Komplexsalz ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Xylol, Pyridin und Anilin.

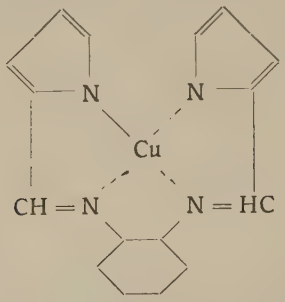
Ein Eisenkomplexsalz des Pyrrol-*a*-aldehyd-aethylendiimins konnte nicht dargestellt werden. Mit Ferrosulfat in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung wurde aus dem Filtrat nach mehrstündigem Kochen der Reaktionskomponenten ein zuerst öliges, später kristallin erstarrendes eisenfreies Produkt erhalten, das sich in seinen Eigenschaften wesentlich von dem Ausgangsmaterial unterschied. Es wurde nicht weiter untersucht.

Ebenfalls negativ verliefen Versuche, Vanadin- und Uranylkomplexe dieser Schiff'schen Base darzustellen.

c) Derivate des Pyrrol-*a*-aldehyd-o-phenylendiimins.

Das Pyrrol-*a*-aldehyd-o-phenylendiimin ist noch nicht bekannt. Es konnte auch von mir aus dem durch alkalische Kondensation von Pyrrol-*a*-aldehyd mit o-Phenylendiamin erhaltenen gelbbraunen Öl nicht in fester Form isoliert werden. Zur weiteren Verarbeitung wurde daher dieses Rohprodukt verwandt.

1. Pyrrol-*a*-aldehyd-o-phenylendiimin-kupfer.



0,64 g Pyrrol-*a*-aldehyd werden in einem Rundkölbchen in 10 ccm heißem Wasser gelöst. Zur Lösung gibt man 0,36 g festes o-Phenylendiamin und erhitzt eine Stunde auf dem Wasserbad. Es fällt bald ein dunkles Öl aus, das mit 30 ccm Alkohol aufgenommen wird. Versetzt man jetzt mit einer Lösung von 1,6 g Kupfersulfat in 50 ccm verdünntem Ammoniak, so bildet sich dunkelgrüner Niederschlag. Nach $1^1/_2$stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad saugt man ihn ab, wäscht mit verdünntem Ammoniak und Wasser und trocknet bei 100°.

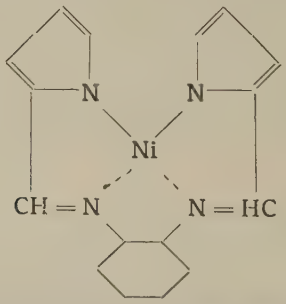
Dunkelolivgrünes, amorphes Pulver. Ausbeute: 0,55 g.
Kristallisiert aus Benzol in grünen, feinen Nädelchen.
Analyse: Substanz bei 100° getrocknet.

8,600 mg Substanz: 2,118 mg CuO
4,980 „ „ : 0,740 ccm N_2 (20,5°: 758 mm)
ber. 19,63 % Cu gef. 19,68 % Cu
17,31 „ N 17,24 „ N

für $C_{16}H_{12}N_4Cu$ (M. G. = 323,5).

Das Komplexsalz ist schwer löslich in Alkohol und Ligroin; besser löslich in Benzol, Xylol, Chloroform, Anilin und Nitrobenzol; sehr leicht löslich in Pyridin. Lösungsfarbe rot mit grünem Abfluß.

2. Pyrrol-*a*-aldehyd-o-phenylendiimin-nickel.



0,64 g Pyrrol-*a*-aldehyd werden in 10 ccm heißem Wasser gelöst. Dann gibt man zu der Lösung 0,36 g festes o-Phenylendiamin und erhitzt eine Stunde auf dem Wasserbad. Es bildet sich eine ölige Suspension, die mit

30 ccm Alkohol aufgenommen wird. Gibt man jetzt eine Lösung von 1,9 g Nickelsulfat in 50 ccm verdünntem Ammoniak hinzu, so fällt ein roter, flockiger Niederschlag aus, der nach einhalbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad heiß abgesaugt, mit verdünntem Ammoniak und Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet wird.

Dunkelrotes Pulver. Ausbeute: 0,5 g.

Kristallisiert aus Xylol in langen, feinen, braunroten Nädelchen. Die Kristallisation ist ebenfalls möglich aus Benzol, Ligroin, Pyridin und Anilin. Analyse: Substanz bei 100° im Vakuum getrocknet.

6,018 mg Substanz: 1,408 mg NiO
3,640 „ „ : 0,553 ccm N_2 (20,5°: 760 mm)
ber. 18,37 % Ni gef. 18,38 % Ni
17,58 „ N 17,67 „ N

für $C_{16}H_{12}N_4Ni$ (M. G. = 318,5).

Das Komplexsalz ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin; mittelschwer löslich in Benzol, Xylol und Azeton; leicht löslich in Chloroform, Anilin und Pyridin. Die Lösungsfarbe ist intensiv dunkelrot.

d) Pyrrol-*a*-aldehyd-p-phenylendiimin.

0,35 g Pyrrol-*a*-aldehyd werden auf dem Wasserbad in 5 ccm Wasser gelöst. Dann trägt man 0,54 g p-Phenylendiamin ein und erhitzt weiter auf dem Wasserbad. Bald beginnt sich ein dunkles Öl abzuscheiden, das allmählich erstarrt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet.

Gelbes Pulver. Ausbeute: quantitativ.

Kristallisiert aus Xylol unter Zusatz von Tierkohle in langen, breiten, gelben Nadeln. Schmelzpunkt: 210—212° unter Zersetzung (Schwarzfärbung). Analyse: Substanz bei 100° getrocknet.

7,070 mg Substanz: 1,338 ccm N_2 (24°: 757 mm)
ber. 21,38 % N gef. 21,66 % N

für $C_{16}H_{14}N_4$ (M. G. = 262).

Die Schiff'sche Base ist unlöslich in Wasser; schwer löslich in Alkohol, Benzol, Xylol und Anilin; leicht löslich in Dioxan und Pyridin.

Metallkomplexsalze konnten vom Pyrrol-*a*-aldehyd-p-phenylendiimin nicht dargestellt werden. Nach dem bisherigen Darstellungsverfahren wurden schwarze, amorphe, vollkommen unlösliche Produkte erhalten, die nicht weiter untersucht wurden.

e) Pyrrol-*a*-aldehyd-p-diphenylendiimin.

0,8 g Pyrrol-*a*-aldehyd werden in 10 ccm verdünntem Alkohol gelöst. Dann trägt man in kleinen Portionen 0,8 g feingepulvertes Benzidin

ein und erhitzt eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Der Kolbeninhalt erstarrt zu einer festen Masse, welche nach dem Erkalten in Wasser suspendiert, abgesaugt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet wird.

Schmutzig gelbes Pulver. Ausbeute: quantitativ.

Kristallisiert aus Xylol in spießigen, teilweise aggregierten, gelben Nadeln; aus Nitrobenzol in gut ausgebildeten, langen, breiten, gelben Nadeln. Schmelzpunkt gegen 270° unter Zersetzung.

Analyse: Substanz bei 100° getrocknet.

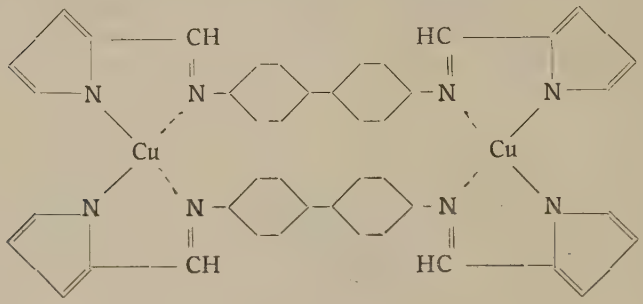
6,590 mg Substanz: 0,925 ccm N_2 (23°: 768 mm)

ber. 16,57 % N gef. 16,36 % N

für $C_{22}H_{18}N_4$ (M. G. = 338).

Die Substanz ist schwer löslich in fast sämtlichen organischen Lösungsmitteln; etwas besser löslich in Dioxan und Pyridin.

1. Pyrrol-*a*-aldehyd-p-diphenylendiimin-kupfer.



0,34 g Pyrrol-*a*-aldehyd-p-diphenylendiimin werden in 15 ccm Pyridin suspendiert. Man fügt 0,23 g festes Kupferazetat hinzu und kocht mehrere Stunden am Rückflußkühler. Es bildet sich eine gelbgrüne Suspension, die nach dem Erkalten abgesaugt, mit heißem Pyridin ausgewaschen und bei 100° getrocknet wird.

Olivgrünes, amorphes Pulver. Ausbeute: 0,3 g.

Es war nicht möglich, die Substanz zu kristallisieren oder in einem organischen Lösungsmittel in nennenswerten Mengen in Lösung zu bringen. Zur Analyse wurde das Rohprodukt mehrere Male mit Pyridin und zum Schluß mit Benzol ausgekocht.

Analyse: Substanz bei 100° im Vakuum getrocknet.

5,955 mg Substanz: 1,080 mg CuO

5,588 „ „ : 1,012 „ „

4,750 „ „ : 0,585 ccm N_2 (22°: 765 mm)

ber. 15,89 % Cu gef. 14,49 % Cu; 14,47 % Cu

14,02 „ N 14,34 „ N

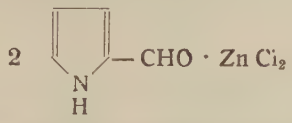
für $C_{22}H_{16}N_4Cu$ (M. G. ber. 399,5 (M. G. gef. ?).

Die Substanz ist fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln in der Kälte wie in der Hitze. Das Komplexsalz konnte nicht analysenrein erhalten werden. Die Analysenzahlen weisen auf einen Gehalt an nicht umgesetzter Schiff'scher Base hin, die nicht entfernt werden konnte.

2. Versuche zur Darstellung des Nickelsalzes.

Es wurde auch versucht, ein analoges Nickelsalz darzustellen. Wegen der Schwerlöslichkeit des Nickelazetates wurde in einem Gemisch von Pyridin und Ammoniak gearbeitet. Es gelang jedoch nicht, Produkte zu erhalten, deren Analyse angenähert mit den berechneten Werten übereinstimmten. Stets wurden mehrere Prozent Nickel zu wenig gefunden.

f) Molekülverbindung von Pyrrol-*a*-aldehyd mit Zinkchlorid.



Trägt man festes Zinkchlorid in berechneter Menge in geschmolzenen Pyrrol-*a*-aldehyd ein, so lösen sich die ersten Portionen glatt auf, dann erstarrt das Gemisch zu einer festen Masse. Zu derselben Verbindung gegelangt man beim Eindampfen von wässrigen Lösungen von Pyrrol-*a*-aldehyd und Zinkchlorid.

Aus Anilin kristallisiert das Produkt in feinen, farblosen Nädelchen, die man zwecks Analyse mit Benzol auskocht.

Analyse: Substanz bei 140° getrocknet.

7,784 mg Substanz: 1,920 mg ZnO
12,970 „ „ : 0,960 ccm N_2 (19,5°: 765 mm)
ber. 20,06 % Zn gef. 19,82 % Zn
8,59 „ N 8,69 „ N

für $C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2Zn$ (M. G. = 326).

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser. Es lassen sich Chlorionen nachweisen. Organische Lösungsmittel lösen sehr schwer.

B. INNERE KOMPLEXSALZE VON AZOFARBSTOFFEN.

I. *Derivat eines Pyrrolazofarbstoffes.*

Komplexsalz des Benzolazopyrrols.

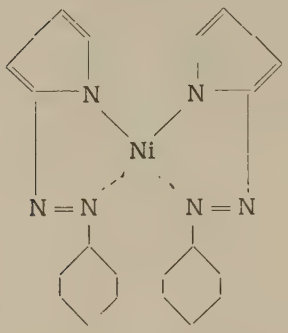
1. Darstellung von Benzolazopyrrol.[47])

Man löst 6,7 g Pyrrol in 300 ccm Alkohol, kühlt die Lösung auf —5° ab und gibt 15 g Natriumazetat hinzu. Fügt man jetzt die Diazoniumsalzlösung aus 9,3 g Anilin und 7,2 g Natriumnitrit in 30 ccm 30%iger Salzsäure hinzu, so bildet sich eine gelbbraune Lösung, aus welcher sich beim Versetzen mit Eiswasser ein grünschwarzes Öl abscheidet. Die Lösung wird mit Wasser stark verdünnt und das ölige Produkt durch ein Faltenfilter filtriert, auf dem es an der Luft bald zu dunklen Klumpen erstarrt, an deren Oberfläche gelbgrüne Nadeln auskristallisieren.

Ausbeute: 14 g.

[47]) B. 19, 2. 2252. (1886).

2. Benzolazopyrrol-nickel.



3,4 g Benzolazopyrrol (Rohprodukt) werden mit 100 ccm Alkohol aufgenommen und in der Siedehitze langsam mit einer Lösung von 4,6 g Nickelsulfat in 50 ccm konzentriertem Ammoniak versetzt. Sofort fällt ein dunkler Niederschlag aus. Es wird noch eine Stunde auf lebhaft siedendem Wasserbad gekocht, heiß abgesaugt, mehrmals mit verdünntem Ammoniak, zum Schluß mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet.

Grünschwarzes, kristallines Produkt. Ausbeute: 3,2 g.

Dieses Produkt wird zunächst aus 80%igem Pyridin (20% Wasser) umkristallisiert. Man erhält grüne Nadeln, die noch mit etwas amorpher Substanz gemischt sind. Zur endgültigen Reinigung kristallisiert man noch zweimal aus einem Gemisch von drei Teilen Alkohol und einem Teil Chloroform um. Prachtvoll glänzende grüne Nadeln.

Analyse: Substanz im Vakuum bei 100° getrocknet.

7,362 mg	Substanz:		1,392 mg	NiO	
4,080 „	„	:	0,746 ccm	N_2 (21°: 760 mm)	
4,961 „	„	:	10,925 mg	CO_2: 1,800 mg H_2O	
33,25 „	„	:	73,75 „	CO_2: 12,26 mg H_2O	
ber. 14,68 %	Ni		gef. 14,86 %	Ni	
21,08 „	N		21,23 „	N	
60,23 „	C		60,06 „	C; 60,49% C	
4,02 „	H		4,06 „	H; 4,13% H	

für $C_{20}H_{16}N_6Ni$ (M. G. = 398,5).

Das Komplexsalz ist mittelschwer löslich in Alkohol; leicht löslich in Chloroform, Benzol, Xylol, Pyridin und Anilin mit roter Farbe. Ablauf: grün.

Es wurde auch versucht, auf die gleiche Weise das entsprechende Kupferkomplexsalz darzustellen. Man erhält ein violettes, kristallines Pulver, das jedoch nicht weiter umkristallisiert werden konnte. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; lediglich in Anilin, Pyridin und Nitrobenzol löst es sich in der Hitze gut, läßt sich aber daraus nicht mehr kristallin zurückerhalten. Es wurde nicht weiter untersucht.

II. *Derivate von o-Oxyazo-Farbstoffen.*

a) Komplexsalz des Benzolazo-β-naphthols.

1. Darstellung von Benzolazo-β-naphtol.[48])

In eine Lösung von 14,4 g β-Naphtol in 150 ccm verdünnter Natronlauge gießt man unter Kühlung eine eiskalte Diazobenzollösung aus 9,3 g Anilin, 7,2 g Natriumnitrit und 30 ccm 30%iger Salzsäure. Es fällt ein gelbbrauner Niederschlag aus, der nach einigem Stehen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird.

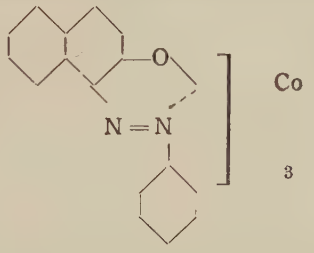
Rotbraunes Pulver. Ausbeute: 22 g.

Kristallisiert aus Alkohol in prächtigen, roten Nadeln vom Schmelzpunkt 134°.

2. Darstellung von Chloropentamminkobaltichlorid.[49])

20 g Kobaltkarbonat werden in möglichst wenig halbverdünnter Salzsäure gelöst. Zu der filtrierten und abgekühlten Lösung setzt man ein Gemisch von 250 ccm konzentriertem Ammoniak und 50 g Ammoniumkarbonat in 250 ccm Wasser. Dann leitet man zur Oxydation drei Stunden lang Luft hindurch. Nach Zusatz von 150 g Ammoniumchlorid wird in einer Schale auf dem Wasserbad zu einer breiigen Masse eingedampft, dann mit Salzsäure unter Umrühren ganz schwach angesäuert. Ist die Kohlendioxydentwicklung beendigt, so übersättigt man ganz schwach mit Ammoniak, fügt 10 ccm konz. Ammoniak hinzu, spritzt das Ganze in einen Kolben, erhitzt eine Stunde lang auf dem Wasserbad, gibt 300 ccm konz. Salzsäure hinzu und erwärmt wieder $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen hat sich das Salz abgeschieden. Es wird abgesaugt und mit halbverdünnter Salzsäure, zuletzt mit Alkohol gewaschen. Zur Reinigung löst man es in 20%igem Ammoniak, und fällt es mit konz. Salzsäure wieder aus.

3. Benzolazo-β-naphtol-kobalt (III).



0,86 g Benzolazo-β-naphtol, gelöst in 20 ccm siedendem Alkohol, werden mit einer Lösung von 0,55 g Chloropentamminkobaltichlorid (geringer Überschuß) in 10 ccm heißem verdünntem Ammoniak versetzt und auf dem Wasserbad eine Stunde lang am Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wird heiß abgesaugt und durch mehrmaliges Auskochen mit Ammoniak und Alkohol gereinigt, dann bei 100° getrocknet.

Dunkelbraunes, amorphes Pulver. Ausbeute: 0,9 g.

Kristallisiert aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Benzol in kurzen, breiten, braunschwarzen, glänzenden Nadeln.

[48]) Margary, G. Ch. Ital. 13, 438. (1883).

[49]) Ztschr. f. anorg. Chem. 5, 369 (1894).

Dasselbe kristalline Produkt erhält man, wenn man die Komponenten bei erhöhter Temperatur langsam aufeinander einwirken läßt. Man gibt warme Lösungen des Azokörpers in Alkohol und des Kobaltsalzes in wässerigem Ammoniak in berechneten Mengen zusammen, filtriert und hält einige Tage auf einer Temperatur von 60—70°. Das kristalline Produkt hat sich dann abgeschieden.

Analyse: Substanz bei 100° getrocknet.

0,0379 g Substanz : 0,0072 g $CoSO_4$
5,458 mg „ : 0,498 ccm N_2 (21° : 758 mm)
ber. 7,38 % Co gef. 7,22 % Co
10,50 „ N 10,57 „ N

für $C_{48}H_{33}O_3N_6Co$ (M. G. = 800).

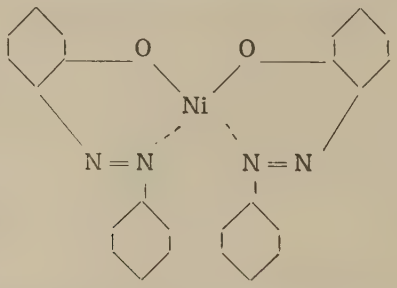
Das Komplexsalz ist unlöslich in Wasser; schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin; leicht löslich in Azeton und Xylol; sehr leicht löslich in Benzol, Dioxan, Chloroform, Anilin und Pyridin. Lösungsfarbe: rotbraun. Alkalibeständig. Mit Säuren wird der Azofarbstoff regeneriert.

b) Komplexsalz des o-Oxyazobenzols.

1. Darstellung von o-Oxyazobenzol.

o-Oxyazobenzol[50]) entsteht neben p-Oxyazobenzol in etwa 1%iger Ausbeute bei der Kupplung von Phenol mit Diazobenzol. Es wird von dem Hauptprodukt durch Wasserdampfdestillation abgetrennt; aus dem Destillat scheidet es sich in orangeroten Kristallflocken ab, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Schmelzpunkt 79—80°.

2. o-Oxyazobenzol-nickel.



0,6 g o-Oxyazobenzol werden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,84 g Nickelsulfat in 20 ccm verdünntem Ammoniak eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten haben sich feine, grüne Nädelchen des Nickelkomplexes abgeschieden. Sie werden abgesaugt, mit verdünntem Ammoniak und kaltem Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet.

Dunkelgrüne, feine Nädelchen. Ausbeute: 0,55 g.

Kristallisiert aus Alkohol in dunkelgrünen, langen, dünnen Nadeln.

Analyse: Substanz bei 100° getrocknet.

5,897 mg Substanz : 0,984 mg NiO

[50]) Bamberger B. 33, 3. 3189 (1900).

5,262 „ „ : 0,562 ccm N_2 (17,5° : 755 mm)
ber. 12,93 % Ni gef. 13,11 % Ni
12,38 „ N 12,47 „ N
für $C_{24}H_{18}O_2N_4Ni$ (M. G. = 452,5).

Das Nickelsalz löst sich mittelschwer in Alkohol; leicht in Benzol, Chloroform und Xylol mit braunroter Farbe; sehr leicht in Pyridin mit blutroter Farbe; ist alkalibeständig und wird durch Säuren zersetzt.

c) Versuche zur Darstellung von Schwermetallsalzen des m-Oxy- und p-Oxyazobenzols.

1. Darstellung von p-Oxyazobenzol [51]).

Zu einer Lösung von 25 g Phenol in 300 ccm Wasser und 40 g Natronlauge fügt man eine Diazobenzollösung aus 25 g Anilin, 19 g Natriumnitrit und 80 ccm 30%iger Salzsäure. Das Gemisch färbt sich leicht gelbbraun; beim Ansäuren fällt ein voluminöser, gelber Kristallbrei aus, der abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und so lange einem Dampfstrom ausgesetzt wird, bis keine o-Verbindung mehr übergeht. Der Rückstand wird abgesaugt und auf Ton getrocknet.

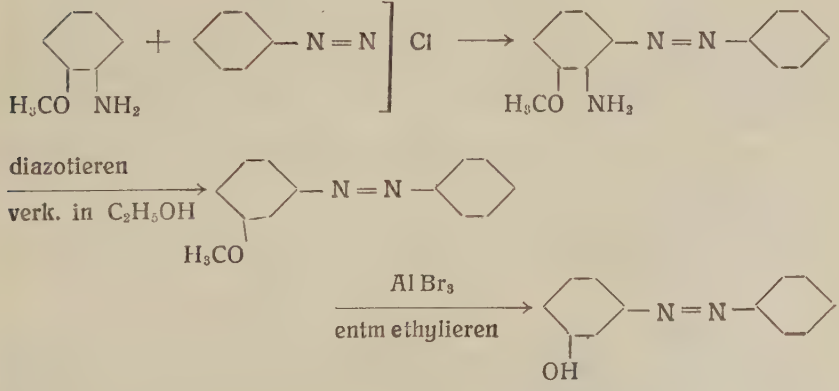
Gelbes Pulver. Ausbeute: 51 g.

Das p-Oxyazobenzol wird aus Benzol in schwefelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 156° erhalten.

Nach den bisher angewandten Methoden zur Komplexsalzdarstellung konnte kein Kupfersalz des p-Oxyazobenzols erhalten werden. Es wurde in allen Fällen das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

2. Darstellung von m-Oxyazobenzol [52]).

Die Darstellung verläuft nach folgendem Reaktionsschema:



Man diazotiert 15 g Anilin mit 11 g Natriumnitrit und 36 ccm rauchender Salzsäure, gibt dann die eiskalte Diazoniumlösung zu einer auf 0° C abgekühlten Lösung von 20 g o-Anisidin in 12 ccm konz. Salzsäure und

[51]) Bamberger, B. 33, 3. 3189. (1900).
[52]) Jakobson, B. 36, 4. 4096. (1903).

50 ccm Wasser und setzt zu dem sich sofort tief violett färbenden Gemisch eine konzentrierte wässerige Lösung von 11 g Natriumazetat. Das Gemisch läßt man 24 Stunden im Eisschrank stehen, indem man von Zeit zu Zeit die durch die Reaktion entstehende Salzsäure durch Zugabe von Natriumazetatlösung unter gutem Rühren abstumpft. Es ist darauf zu achten, daß die violette Farbe gerade noch bestehen bleibt. Es bildet sich eine dunkel violette, kristalline Verbindung, die nach 24 Stunden abgesaugt und auf Ton getrocknet wird.

Man löst das salzsaure Benzolazo-o-anisidin in der gerade ausreichenden Menge heißen Alkohols und gibt Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, dann Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu. Die freie Base kristallisiert beim Erkalten in braunrot gefärbten Kristallaggregaten.

Zu einer Lösung von 12 g rohem Benzolazo-o-anisidin in 1 Liter Alkohol läßt man 65 g konz. Schwefelsäure in dünnem Strahl fließen, kühlt auf 15° ab und diazotiert mit 7 g Natriumnitrit in möglichst wenig Wasser. Dann kocht man das Gemisch zur Zersetzung der Diazoniumverbindung zwei Stunden am Rückfluß, destilliert 800 ccm Alkohol ab und verdünnt mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen. Es scheidet sich ein dunkles Öl ab, das in Äther aufgenommen wird. Nach dem Abdampfen des Äthers destilliert man den Rückstand aus einem auf 150° erhitzten Ölbad mit überhitztem Wasserdampf. Es geht ein rotes Öl über, das wieder in Äther aufgenommen und nach dem Abdunsten des Äthers der Vakuumdestillation unterworfen wird. Bei 190—195° und 15 mm Druck geht die Hauptmenge in Form eines roten Öles über.

Unter Abänderung der Vorschrift wurde das m-Methoxyazobenzol mit Aluminiumbromid entmethyliert. Diese Methode bietet den Vorteil, in homogener Lösung arbeiten zu können.

6 g des Alkyläthers werden in 300 ccm gut getrocknetem, thiophenfreiem Benzol gelöst. Dann gibt man das anderthalb bis zweifache der berechneten Menge Aluminiumbromid hinzu und kocht drei Stunden lang am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten zersetzt man mit Eiswasser. Das Reaktionsprodukt, das m-Oxyazobenzol, befindet sich in der Benzolschicht, die abgetrennt, mit Kaliumkarbonat getrocknet und zur Kristallisation eingeengt wird.

Goldgelbe Blättchen, die zur Reinigung in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt werden. Gelbe, feine verfilzte Nädelchen. Schmelzpunkt 110°.

Ein Kupfersalz konnte nicht dargestellt werden. Das Ausgangsmaterial wurde zurückerhalten.

d) Komplexsalz des Benzolazo-p-kresols.

1. Darstellung von Benzolazo-p-kresol [53]).

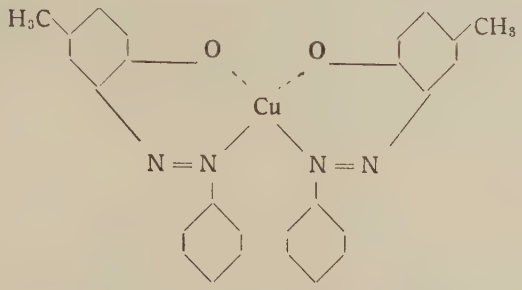
Die Diazoniumlösung aus 9,3 g Anilin, 7,5 g Natriumnitrit und 30 ccm 30%iger Salzsäure wird unter guter Kühlung in eine Lösung von 10,8 g p-Kresol in 200 ccm Wasser und 15 g Ätznatron gegossen. Sofort scheidet sich ein orangegelber Niederschlag aus, der nach 24-stündigem Stehen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird.

[53]) Nölting, B. 17, 1. 352. (1884).

Gelbes Pulver. Ausbeute: 18 g.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch zeigten die orangegelben Blätter einen Schmelzpunkt von 104°.

2. Benzolazo-p-kresol-kupfer.



3,15 g Azokörper werden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 3,75 g Kupfersulfat in 50 ccm 10%igem Ammoniak versetzt. Beim Kochen am Rückflußkühler bildet sich ein brauner Niederschlag, der nach dreistündigem Erhitzen abgesaugt, mehrmals mit Ammoniak, dann mit Wasser gewaschen und auf dem Trockenschrank getrocknet wird.

Rotbraunes Pulver. Ausbeute: 2,9 g.

Beim Umkristallisieren aus Xylol erhält man den Komplex analysenrein in sehr kleinen, braunen Nädelchen vom Schmelzpunkt 214—216°.

Analyse: Substanz 100° getrocknet.

0,03194 g Substanz : 0,00507 g CuO
0,0626 „ „ : 0,0100 „ CuO
5,066 mg „ : 0,496 ccm N_2 (22°:771 mm)

ber. 13,08 % Cu gef. 12,68 % Cu; 12,76 % Cu
11,53 % N 11,49 % N

für $C_{26}H_{22}O_2N_4Cu$ (M. G. = 485,5).

Das Komplexsalz ist schwer löslich in Alkohol, Dioxan, Azeton, Benzol, Xylol und Chloroform; mit tiefbraunroter Farbe leicht löslich in Pyridin. In einer alkalischen Pyridinlösung tritt langsam Zersetzung ein. Mit Säuren wird der Azofarbstoff zurückgewonnen.

e) Komplexsalze des p-Benzolazoresorzins.

1. Darstellung von p-Benzolazoresorzin [54]).

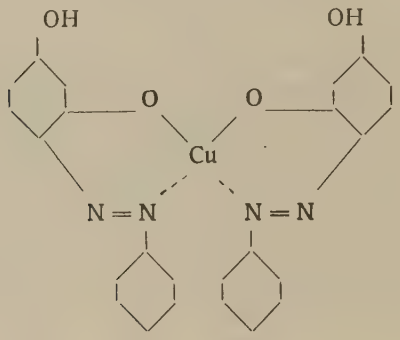
Zu einer wässrigen Lösung von 22 g Resorzin in 200 ccm Wasser fügt man eine Diazobenzollösung aus 18,6 g Anilin, 15 g Natriumnitrit und 60 ccm 30%iger Salzsäure. Das Gemisch färbt sich gelb. Mit Natriumazetat fällt dann der Farbstoff aus, der zur Trennung von den Nebenprodukten des Kuppelungsprozesses nach dem Absaugen zunächst in verdünnte Natronlauge eingetragen wird. Die Disazoverbindungen bleiben größtenteils auf dem Filter zurück. Der wieder ausgefällte, getrocknete und fein gepulverte Farbstoff wird dann einige Stunden mit kaltem Alkohol dige-

[54]) Will, B. 20, 1. 1121. (1887).

riert. Der Rest der Disazoverbindung bleibt zurück. Die konzentrierte alkoholische Lösung wird in Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Er besteht noch aus einem Gemisch von o-Benzolazoresorzin und p-Benzolazoresorzin. Zur Abtrennung der o-Verbindung wird die heiß gesättigte alkoholische Lösung des Farbstoffs mit konzentriertem alkoholischem Kali versetzt. Beim Erkalten kristallisiert das Kaliumsalz des p-Benzolazoresorzins in roten Nadeln aus, die in Wasser gelöst und dann mit Säure zersetzt werden. Das nunmehr reine p-Benzolazoresorzin wird aus Alkohol kristallisiert.

Rote Nadeln vom Schmelzpunkt 170°.

2. p-Benzolazoresorzin-kupfer.



2,15 g p-Benzolazoresorzin werden in 100 ccm 50%igem Alkohol gelöst; dann gibt man zu der Lösung 1 g Natriumazetat und 2,2 g festes Kupferazetat. Beim Kochen im Rückflußkühler bildet sich ein dunkles, kristallines Produkt, das nach dreistündigem Kochen heiß abgesaugt, mit verdünntem Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und auf dem Trockenschrank getrocknet wird.

Braunschwarze, kurze Nadeln. Ausbeute: 1,7 g.

Kristallisiert nach Zugabe von Wasser zu der heißen alkoholischen Lösung in kleinen, braunschwarzen, breiten Nädelchen oder besser aus Benzol in langen, glänzenden, grünen Nadeln.

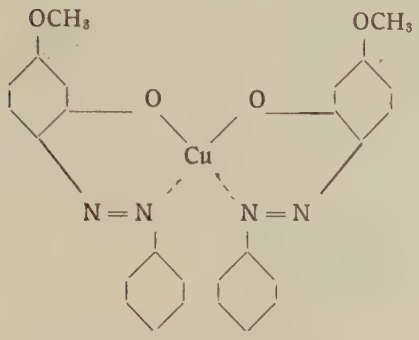
Analyse: Substanz bei 140° getrocknet.

8,600 mg Substanz : 1,380 mg CuO
4,250 „ „ : 0,423 ccm N_2 (16° : 751 mm)
ber. 12,97 % Cu gef. 12,82 % Cu
11,44 % N 11,62 % N

für $C_{24}H_{18}O_4N_4Cu$ (M. G. = 489,5).

Das Komplexsalz ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Pyridin; schwer löslich in Benzol und Xylol. Alkalien lösen mit dunkelrotbrauner Farbe ohne Zersetzung. Beim Schütteln mit verdünnter Salzsäure wird der Komplex zerstört; der Azofarbstoff kann regeneriert werden. Gegen verdünnte Essigsäure in der Kälte ist das Kupferkomplexsalz beständig.

α) p-Benzolazomethylresorzin-kupfer.



0,49 g p-Benzolazoresorzin-kupfer werden in 30 ccm n/5 Kalilauge gelöst: dann wird in mehreren Portionen 1 g Dimethylsulfat zugegeben und öfters durchgeschüttelt. Es bildet sich bald eine feine Suspension des Methyläthers, die fast unfiltrierbar ist. Verdünnt man mit destilliertem Wasser auf das Vierfache und läßt 24 Stunden stehen, so läßt sie sich besser filtrieren. Der Rückstand wird mit stark verdünnter Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet.

Kaffeebraunes, amorphes Pulver. Ausbeute: 0,25 g.
Kristallisiert aus Benzol in kaffeebraunen, feinen Nädelchen.
Analyse: Substanz bei 100° getrocknet.

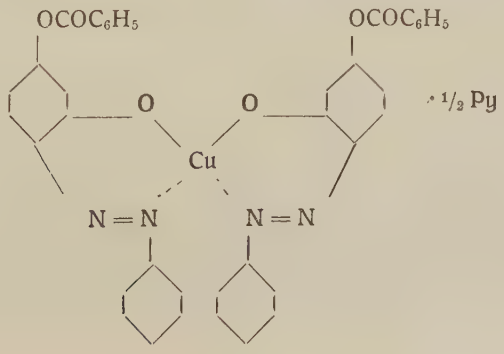
8,084 mg Substanz : 1,228 mg CuO
6,412 „ „ : 0,604 ccm N_2 (16°: 738 mm)
ber. 12,27 % Cu gef. 12,14 % Cu
10,82 % N 10,81 % N

für $C_{26}H_{22}O_4N_4Cu$ (M. G. = 517,5).

Das Komplexsalz ist leicht löslich in Benzol und Xylol in der Hitze, in Pyridin in der Kälte.

Beim Schütteln mit verdünnter Salzsäure tritt Zersetzung ein. Es läßt sich ein Farbstoff vom Schmelzpunkt 113° isolieren, der identisch mit dem p-Monomethyläther des Benzolazoresorzins ist.

β) p-Benzolazobenzoylresorzin-kupfer.



0,49 g p-Benzolazoresorzin-kupfer werden in 30 ccm n/5 Kalilauge gelöst und mit soviel Benzoylchlorid versetzt, daß nach Beendigung der Reaktion die Lösung ganz leicht sauer reagiert (rund dreifacher Überschuß). Es wird zwei Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt; dann saugt man den braunen, flockigen Niederschlag ab, kocht ihn mit Alkohol aus und trocknet ihn auf Ton.

Braunes, amorphes Pulver. Ausbeute: 0,65 g.

Kristallisiert aus Xylol, Anilin und Pyridin in haarartigen, braunen Nädelchen; am besten fällt man eine heiße Pyridinlösung langsam mit heißem Alkohol. Es kristallisieren kaffeebraune, dünne, verfilzte Nädelchen aus, die noch $^1/_2$ Mol. Pyridin enthalten.

Analyse: Substanz bei 140° getrocknet.

7,726 mg Substanz : 0,852 mg CuO
3,232 „ „ : 0,245 ccm N_2 (19° : 751 mm)
7,198 „ „ : 0,530 „ N_2 (17° : 751 mm)
ber. 8,62 % Cu 8,81 % Cu
8,55 % N 8,76 % N; 8,57 % N

für $C_{38}H_{26}O_6N_4Cu$. $^1/_2\,C_5H_5N$ (M. G. = 736).

Das Atomverhältnis beträgt:

ber. Cu : N wie 1, : 4,5; gef. Cu : N wie 1 : 4,4; 1 : 4,6.

Das Komplexsalz ist sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; leicht löslich mit tief braunroter Farbe in siedendem Anilin und Pyridin.

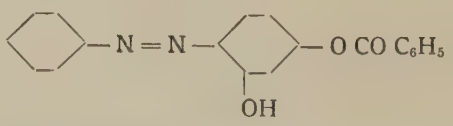
Gegen Säuren ist die Verbindung weit beständiger als das freie Phenol oder der Methyläther. Kurzes Erwärmen auf 80° mit 2 n-Salzsäure bedingt nur geringfügige Zersetzung. Der Kupfergehalt nimmt nur wenig ab. Rasche Zersetzung tritt ein beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure, unter Farbänderung des suspendierten Niederschlages von braun nach orangegelb.

Dieses Zersetzungsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zweimal aus Aethylalkohol, dann einmal aus Methylalkohol umkristallisiert. Man erhält einen Azofarbstoff, der in kleinen, rhombischen, roten Plättchen kristallisiert, die sich zu mattglänzenden, roten, gefiederten Kristallaggregaten zusammensetzen. Schmelzpunkt 139°.

Analyse: Substanz bei 100° getrocknet.

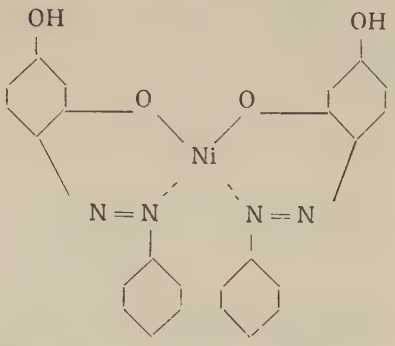
6,370 mg Substanz : 0,505 ccm N_2 (20° : 749 mm)
ber. 8,81 % N gef. 9,10 % N

für $C_{19}H_{14}O_3N_2$ (M. G. = 318).



Dieses bisher noch nicht bekannte Azoderivat ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Fällt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so erhält man ein Produkt aus gelben, sehr feinen, verfilzten Nädelchen. Mit Kupfersalzen in nicht zu stark saurer Lösung erhält man das p-Benzolazobenzoylresorzin-kupfer zurück.

3. Benzolazoresorzin-nickel.



2,15 g p-Benzolazoresorzin werden in 100 ccm 50%igem Alkohol gelöst. In die am Rückfluß siedende Lösung gibt man 2,8 g Nickelsulfat in 50 ccm verdünntem Ammoniak und kocht vier Stunden lang. An den Kolbenwandungen beginnt sich allmählich ein dunkler, kristalliner Niederschlag abzuscheiden. Er wird heiß abgesaugt, mit verdünntem Ammoniak und verdünntem Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet.

Dunkelrotbraunes, kristallines Produkt. Ausbeute: 2,0 g. Kristallisiert aus Alkohol in dunkelbraunen, fast schwarzen Plättchen. Analyse: Substanz bei 140° getrocknet.

12,036 mg Substanz : 1,842 mg NiO
4,826 „ „ : 0,479 ccm N_2 (18°: 766 mm)
ber. 12,05 % Ni gef. 12,31 % Ni
11,56 % N 11,73 % N
für $C_{24}H_{18}O_4N_4Ni$ (M. G. = 484,5).

Das Komplexsalz ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Pyridin; schwer löslich in Benzol und Xylol. In Alkalien löslich mit dunkelrotbrauner Farbe. Nach einigem Stehen tritt Zersetzung ein unter Abscheidung von Nickelhydroxyd. Beim Ansäuren mit Essigsäure fällt dann der freie Azofarbstoff aus. Von verdünnter Salzsäure wird der Komplex sehr rasch zerstört.

f) Komplexsalz des o-o'-Dioxyazobenzols.

1. Darstellung von o-o'-Dioxyazobenzol[55]).

5 g feingepulvertes o-Nitrophenol werden in einem Eisentiegel mit 5 ccm Wasser angerührt. Dann fügt man 25 g festes Ätzkali hinzu und erwärmt gelinde, bis sich alles gelöst hat. Man steigert nun die Temperatur langsam, bis alles Wasser verdampft ist und bei etwa 200° die Reaktion unter Aufschäumen einsetzt. Hat die Gasentwicklung nachgelassen, was nach etwa 15—20 Minuten der Fall ist, so läßt man erkalten, löst die violette Schmelze in Wasser und säuert mit Salzsäure an. Es fällt ein graubrauner Niederschlag aus, den man nach dem Trocknen mit Benzol

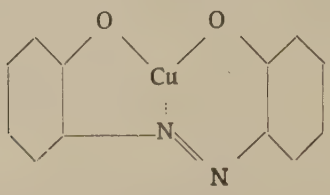
[55]) Willstätter, B. 39, 3. 3501. (1906).

aufkocht und heiß filtriert. Das Filtrat kocht man mit Tierkohle, filtriert heiß und engt zwecks Kristallisation ein.

Goldgelbe, glänzende Nadeln. Ausbeute: 1,4 g.

Auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet.

2. o-o'-Dioxyazobenzol-kupfer.



0,7 g Kupferazetat werden in 200 ccm siedendem Alkohol gelöst. In die siedende Lösung trägt man 0,8 g o-o'-Dioxyazobenzol ein und kocht eine Stunde am Rückflußkühler. Es bildet sich ein schwer löslicher brauner Niederschlag, der nach dem Erkalten abgesaugt, mit heißem Alkohol ausgewaschen und auf Ton getrocknet wird.

Braune Nadeln. Ausbeute: 0,7 g.

Kristallisiert aus viel siedendem Nitrobenzol in geringer Menge in feinen, kaffeebraunen Nädelchen mit grünem Oberflächenschimmer. Zwecks Analyse wird mit Benzol ausgekocht.

Analyse: Substanz bei 140° im Vakuum getrocknet.

6,578 mg Substanz : 1,912 mg CuO
6,120 „ „ : 0,524 ccm N_2 (18° : 752 mm)
ber. 23,05 % Cu gef. 23,22 % Cu
10,16 % N 9,94 % N

für $C_{12}H_8O_2N_2Cu$ (M. G. ber. 275,5; gef. 218).

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln; leicht dagegen mit intensiv dunkelroter Farbe in Anilin und Pyridin.

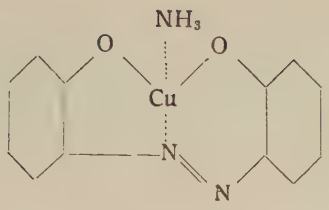
Vorteilhaft kristallisiert man das Komplexsalz aus einem Gemisch von Methylalkohol und konz. Ammoniak um. Das Kupfersalz löst sich in dem Gemisch in der Siedehitze mit dunkelroter Farbe und fällt beim Erkalten in braunen Nadeln mit grünem Oberflächenglanz wieder aus. Die bessere Löslichkeit dieser Kristalle gegenüber der aus Nitrobenzol umkristallisierten Probe beruht auf der Addition eines Ammoniakmoleküls und eines halben Wassermoleküls.

Analyse: Substanz an der Luft getrocknet.

5,404 mg Substanz : 1,412 mg CuO
3,382 „ „ : 0,410 ccm N_2 (23° : 755 mm)
ber. 21,06 % Cu gef. 20,87 % Cu
13,93 % N 13,89 % N

für $C_{12}H_8O_2N_2Cu \cdot NH_3 \cdot {}^1/_2 H_2O$ (M. G. = 301,5).

Atomverhältnis berechnet Cu : N wie 1 : 3
gefunden Cu : N wie 1 : 3,02



Verlustbestimmung: im Vakuum bei 135°.

0,5500 g Substanz : 0,0486 g Gewichtsverlust

ber. 8,62 % gef. 8,84 %

für Verlust von $1\,NH_3 + {}^1/_2\,H_2O$.

Die Molekulargewichtsbestimmung bereitete Schwierigkeiten. In Acridin ist das Komplexsalz ziemlich schwer löslich, vor allem kristallisiert es beim Erkalten in kompakten Kristallen wieder aus, die sich nur sehr schwer lösen. Die Schmelzpunktsdepression des Acridins wird daher bei mehreren Bestimmungen ein und derselben Einwaage zunehmend kleiner. Die Lösungsfarbe ist intensiv rot.

Molekulargewicht in Acridin:

18,26 g Acridin	61 mg Substanz	$\Delta\ t = 0{,}192$
18,26 „ „	61 „ „	$\Delta\ t = 0{,}188$
18,26 „ „	95,4 „ „	$\Delta\ t = 0{,}274$
18,26 „ „	95,4 „ „	$\Delta\ t = 0{,}262$

ber. 275,5 gef. 209, 213, 229, 239.

Molekulargewicht in Pyridin:

24,4 g Pyridin	0,274 g Substanz	$\Delta\ t = 0{,}150$

ber. 275,5 gef. 202.

Durchschnittsmolekulargewicht: 218.

g) Komplexsalze der Benzolazo-β-naphtol-4-sulfosäure.

1. Darstellung von Benzolazo-β-naphtol-4-sulfosäure [56]).

17,3 g Sulfanilsäure werden diazotiert, indem man die Lösung der Säure in 60 ccm 2 n-Natronlauge mit 7,5 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser vermischt und das Gemisch langsam in 200 ccm 4 n-Salzsäure fließen läßt, wobei die Temperatur 10° nicht überschreiten darf. Nach Zugabe von ²/₃ des Gemisches beginnt sich die Diazobenzolsulfosäure in kristalliner Form abzuscheiden. Die Suspension der Diazoverbindung wird ziemlich rasch in eine Lösung von 14,4 g β-Naphtol in 200 ccm 2 n-Natronlauge eingegossen. Der Farbstoff scheidet sich dann bald in braunroten Blättchen aus der tiefroten Lösung ab; die Abscheidung wird durch Kochsalzzugabe vervollständigt.

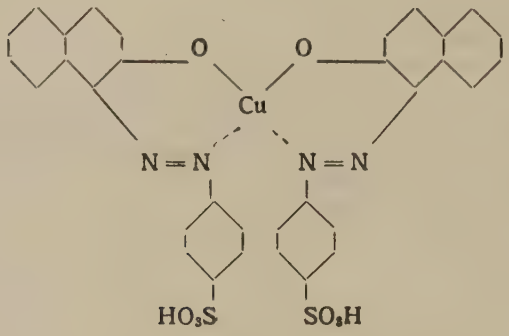
Das Rohprodukt wird ohne vorherige Reinigung in 300 ccm konzentrierter Salzsäure eingetragen und die Lösung eine halbe Stunde am Rückfluß gekocht. Das zuerst amorphe, braunrote Produkt wandelt sich beim Kochen in eine Suspension feiner dunkelroter Nadeln um. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und auf Ton getrocknet. Zur Reinigung löst man

[56]) J. Gries, B. 11, 2. 2198 (1875).

die Verbindung in einem Gemisch von 1 Teil Alkohol und 2 Teilen Äther (40 ccm), kocht einige Minuten am Rückfluß und filtriert. Auf dem Filter bleibt ein erheblicher Teil an nicht zersetztem Natriumsalz zurück. Das tiefrote Filtrat wird mit 200 ccm Äther versetzt, worauf die freie Farbsäure ausfällt, die nach 24stündigem Stehen abgesaugt und auf Ton getrocknet wird.

Violettrote Nadeln.

2. Kupferbenzolazo-β-naphtolsulfosäure.



$\cdot 6^1/_2\ H_2O$

Man löst 3,3 g Benzolazo-β-naphtolsulfosäure in 50 ccm Wasser und gibt eine Lösung von 2,5 g Kupfersulfat in 25 ccm Wasser hinzu. Nach einigem Stehen bildet sich langsam ein gelber Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder auflöst. Er wird nach dem Erkalten der Lösung abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet.

Orangegelbes Pulver. Ausbeute: 2,4 g.

Kristallisiert aus Wasser in langen, dünnen, gelben Nadeln.

Analyse: Substanz bei 140° getrocknet.

0,3089 g Substanz 0,0341 g CuO

ber. 8,85 % Cu gef. 8,82 % Cu

für $C_{32}H_{22}O_8N_4S_2Cu$. (M. G. = 717,5).

Wasserbestimmung: Substanz bei 140° getrocknet.

0,2502 g Substanz 0,0350 g Gewichtsverlust

0,6637 „ „ 0,0941 „ „

ber. 14,01 % H_2O gef. 13,99 % H_2O; 14,18 % H_2O.

für $6^1/_2\ H_2O$.

Die wasserfreie Verbindung ist dunkelbraunrot.

Ammoniakeinwirkung.

0,2161 g wasserfr. Subst. nehmen 0,0272 g NH_3 auf

0,6406 „ „ „ „ 0,0710 g NH_3 auf

ber. 10,59 % NH_3 gef. 11,08 % NH_3

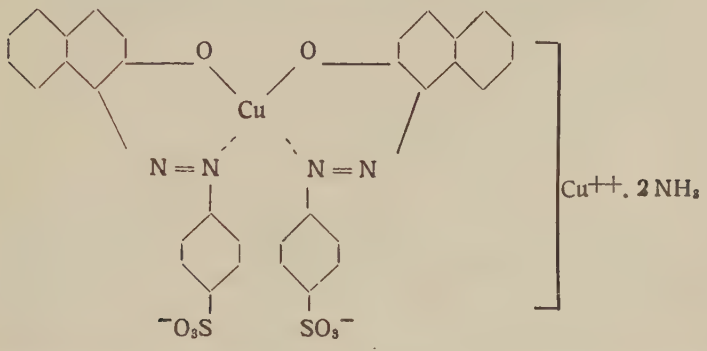
für $C_{32}H_{22}O_8N_4S_2Cu : 5NH_3$ (M. G. = 803).

Beim Erhitzen im Vakuum auf 135° bleibt ein NH_3-Gehalt im Molekül von 2,90% statt 4,52% NH_3, berechnet auf einen Mehrgehalt von 2 NH_3 gegenüber dem Anhydrid. Der Restkörper ist braun.

Eine wässerige Lösung der Komplexsalzverbindung löst sich auf Alkalizusatz bei Anwendung kleiner Salzmengen rückstandsfrei auf. Es läßt sich keine Spur von Kupferhydroxyd nachweisen, während das bei einer gleich molaren Kupfersulfatlösung natürlich der Fall ist. Bei größerer Konzentration des Kupfersalzes entsteht mit Kalilauge das in kaltem Wasser schwer lösliche Kaliumsalz der Kupferbenzolazo-β-naphtol-sulfosäure.

Geht man bei der Darstellung des Kupfersalzes von dem Natriumsalz der Sulfosäure aus, so entsteht nicht das gleiche Kupfersalz wie aus der freien Sulfosäure, sondern eine Verbindung, die sowohl Natrium, als auch Kupfer enthält, letzteres aber in geringerer Menge als dem Natrium-salz der Kupferkomplexsäure entspricht.

a) Kupfersalz der Kupferbenzolazo-β-naphtolsulfosäure.



6,56 g Benzolazo-β-naphtolsulfosäure werden in 200 ccm 50%igem Alkohol gelöst und ein etwaiger Rückstand abfiltriert. Zu der am Rückflußkühler siedenden Lösung gibt man durch den Kühler hindurch in kleinen Portionen eine Lösung von 7,4 g Kupfersulfat in 100 ccm verdünntem Ammoniak. Nach einigen Minuten beginnt sich ein dunkler Niederschlag abzuscheiden. Nach $^1/_2$stündigem Kochen läßt man erkalten, saugt ab, wäscht den Niederschlag mehrmals mit verdünntem Ammoniak, Alkohol und Wasser und trocknet ihn auf Ton.

Prächtige, grüne Nädelchen. Ausbeute: 7,2 g.

Das Salz läßt sich nicht unverändert umkristallisieren. Es war daher nicht möglich, ein ganz analysenreines Produkt zu erhalten.

Zu der gleichen Verbindung gelangt man, wenn man die Kupfer-benzolazo-β-naphtol-sulfosäure mit konzentriertem Ammoniak kocht. Auf diesem Wege gelangt man zu einem reineren Produkt.

Analyse: Substanz bei 140° getrocknet.

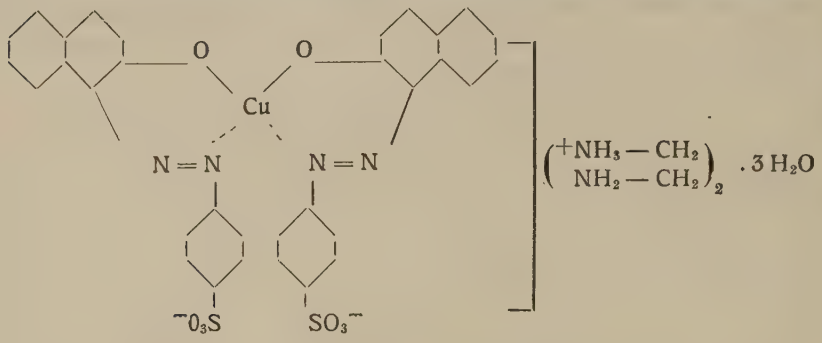
0,1661 g Substanz : 0,0334 g CuO
12,242 „ „ : 1,105 ccm N_2 (18,5° : 767 mm)
ber. 15,64 % Cu gef. 16,06 % Cu
10,34 % N 10,67 % N

für $C_{16}H_{10}O_4N_2SCu \cdot NH_3$ (M. G. = ber. 406,5) gef. ?

Atomverhältnis berechnet Cu : N wie 1 : 3,
gefunden Cu : N wie 1 : 3,01.

Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte infolge der Unlöslichkeit der Verbindung nicht durchgeführt werden. Auf Grund der folgenden doppelten Umsetzungen ist jedoch das doppelte Molekulargewicht anzunehmen.

β) Saures Aethylendiaminsalz der Kupferbenzolazo-*β*-naphtolsulfosäure.



2,43 g Kupfersalz der Kupferbenzolazo-*β*-naphtolsulfosäure werden in etwa 2—3%igem wässerigem Aethylendiamin eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Das Salz löst sich darin mit intensiv braunroter Farbe. Nach dem Erkalten kristallisiert eine braunrote Verbindung aus, die mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet wird.

Rotbraune Nadeln. Ausbeute: 2,1 g.

Kristallisiert aus 2%igem wässrigem Aethylendiamin in prächtigen, glänzenden, rotbraunen Nadeln.

Analyse: Substanz an der Luft getrocknet.

5,630 mg Substanz : 0,508 mg CuO
9,376 „ „ : 0,868 „ CuO
4,776 „ „ : 0,520 „ N_2 (18° : 756 mm)
ber. 7,12 % Cu gef. 7,21 % Cu; 7,40 % Cu
12,56 % N 12,70 % N

für $C_{36}H_{38}O_8N_8S_2Cu \cdot 3H_2O$ (M. G. = 891,5.)

Atomverhältnis: berechnet Cu : N wie 1 : 8
gefunden Cu : N wie 1 : 7,83
1 : 8,04

Wasserbestimmung: Substanz bei 135° getrocknet.

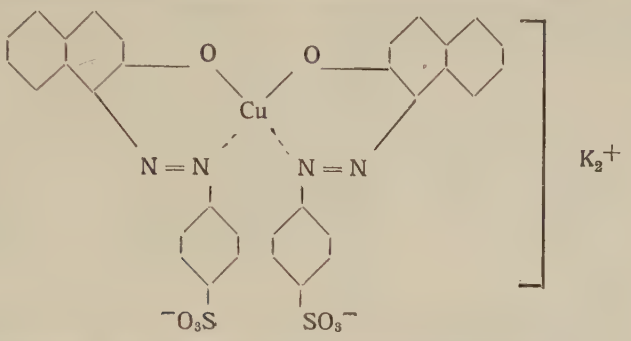
0,5551 g Substanz : 0,0324 g Gewichtsverlust

berechnet für $3\,H_2O$ 6,06% H_2O gefunden 5,84% H_2O.

Das Komplexsalz ist schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser; unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Zu der gleichen Verbindung gelangt man, wenn man direkt von dem Azokörper ausgeht und diesen in Aethylendiaminlösung mit Kupfersalzen umsetzt.

y) Kaliumsalz der Kupferbenzolazo-*β*-naphtol-sulfosäure.



2,43 g Kupfersalz der Kupferbenzolazo-*β*-naphtolsulfosäure werden in 50 ccm 1/n-Kalilauge eingetragen und das Gemisch kurz auf 70—80° erhitzt. Der größte Teil der Verbindung geht mit intensiv rotbrauner Farbe in Lösung. Man kühlt mit Eis ab und filtriert. Auf dem Filter bleibt ein rotbrauner Niederschlag, der mit Wasser gewaschen wird. Man löst ihn in heißem Wasser, filtriert und engt das Filtrat zur Kristallisation ein. Es fallen rotbraun-violette Kristallblättchen aus, die abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet werden.

Analyse: Substanz im Vakuum bei 135° getrocknet.

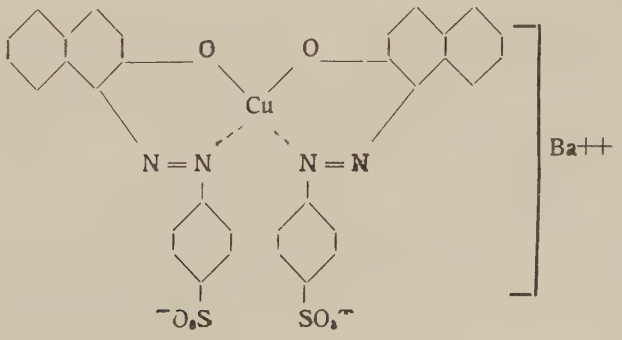
0,1519 g Substanz : 0,0155 g CuO
0,1519 „ „ : 0,0335 „ K_2SO_4
6,032 mg „ : 0,366 ccm N_2 (19° : 752 mm)
ber. 8,00 % Cu gef. 8,15 % Cu
9,83 % K 9,90 % K
7,06 % N 7,02 % N

für $C_{32}H_{20}O_8N_4S_2K_2Cu$ (M. G. = 793,5).

Zu der gleichen Verbindung gelangt man, wenn man in der beschriebenen Weise Kupferbenzolazo-*β*-naphtolsulfosäure oder deren saures Aethylendiaminsalz mit Kalilauge behandelt.

Das Komplexsalz ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser; unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

d) Bariumsalz des Kupferbenzolazo-*β*-naphtol-sulfosäure.



Man kocht 0,8 g Kaliumsalz der Kupferbenzolazo-β-naphtolsulfosäure eine halbe Stunde lang mit 50 ccm n/2 Bariumchlorid. Es bildet sich ein brauner, flockiger Niederschlag, der abgesaugt, mehrmals mit Wasser ausgekocht, schließlich auf Ton getrocknet wird.

Dunkelrot-violettes Pulver. Ausbeute: 0,8 g.

Eine Kristallisation war nicht möglich.

Analyse: Substanz bei 135° im Vakuum getrocknet.

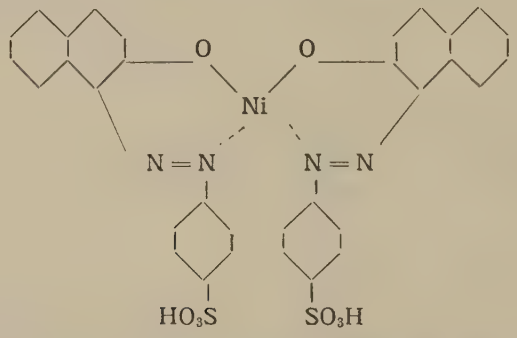
0,0886 g Substanz : 0,0080 g CuO
0,0886 „ „ : 0,0238 „ $BaSO_4$
8,626 mg „ : 0,466 ccm N_2 (15,5° : 759 mm)

ber. 7,44 % Cu gef. 7,21 % Cu
16,12 % Ba 15,80 % Ba
6,57 % N 6,38 % N

für $C_{32}H_{20}O_8N_4S_2BaCu$ (M. G. = 853).

Das Komplexsalz ist schwer löslich in kaltem, wie in heißem Wasser sowie in sämtlichen organischen Lösungsmitteln.

3. Nickelbenzolazo-β-naphtolsulfosäure [57]).



Man löst 3,3 g Benzolazo-β-naphtol-sulfosäure in 100 ccm Wasser und gibt eine Lösung von 2,8 g Nickelsulfat in 50 ccm Wasser hinzu. Es fällt sofort ein dicker, gelber Niederschlag aus, der nach einstündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad und Wiedererkalten abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet wird.

Gelbes, amorphes Pulver. Ausbeute: 2,5 g.

des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad und Wiedererkalten abgesaugt

Geht man statt von der freien Sulfosäure von deren Natriumsalz aus, so gelangt man nach der gleichen Darstellungsweise zu derselben Verbindung mit den gleichen Analysendaten.

Analyse: Substanz an der Luft getrocknet.

0,1580 g Substanz : 0,0300 g $NiSO_4$
0,2015 „ „ : 0,0378 „ $NiSO_4$

ber. 7,13 % Ni gef. 7,21 % Ni; 7,12 % Ni.

für $C_{32}H_{22}O_8N_4S_2Ni \cdot 6\,H_2O$ (M. G. = 820,5).

[57]) Als inneres Komplexsalz formuliert unter Vorbehalt aus Analogie zur entsprechender Cu-Verbindung. Vgl. Crippa, G. Ch. Ital. 58, 723.

Das Salz ist mit orangegelber Farbe schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser; unlöslich in organischen Lösungsmitteln; konzentrierte Schwefelsäure löst blaurot. In alkalischer Lösung tritt Zersetzung ein unter Abscheidung von Nickelhydroxyd.

Wasserbestimmung: Substanz bei 140° getrocknet.

0,4130 g Substanz geben 0,0529 g Gewichtsverlust
0,3205 „ „ „ 0,0408 „ „

ber. 13,16% H_2O. gef. 12,81% H_2O; 12,73% H_2O.

Die wasserfreie Verbindung ist hellrot. An der Luft wird das Wasser wieder aufgenommen. Ammoniakeinwirkung:

Ein trockener Ammoniakstrom wirkt auf die wasserhaltige Substanz nicht ein.

Das wasserfreie, rote Salz nimmt sechs Ammoniakmoleküle auf unter Farbänderung nach hellbraun.

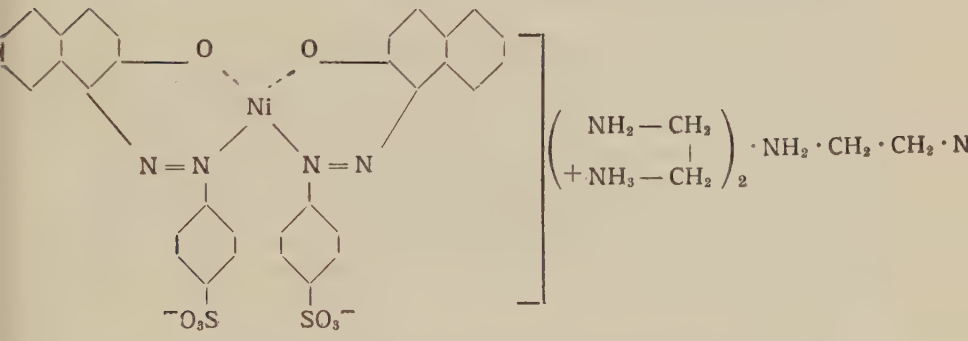
Analyse:

0,2797 g wasserfr. Salz nahmen 0,0408 g NH_3 auf

ber. 12,52 % NH_3 gef. 12,73 % NH_3

für $C_{32}H_{22}O_8N_4S_2Ni$: 6 NH_3.

Saures Aethylendiaminsalz der Nickelbenzolazo-β-naphtolsulfosäure.



Kocht man Nickelbenzolazo-β-naphtol-sulfosäure einige Zeit mit verdünntem wässrigem Aethylendiamin und filtriert heiß, so fällt aus dem Filtrat ein roter Niederschlag in mikroskopisch feinen Nädelchen aus, der sich aus Wasser umkristallisieren läßt.

Zu der gleichen Verbindung gelangt man, wenn man den Azokörper direkt mit Nickelsulfat in wässerigem Aethylendiamin kocht.

Analyse: Substanz bei 135° im Vakuum getrocknet.

0,0960 g Substanz : 0,0160 g $NiSO_4$
5,500 mg „ : 0,736 ccm N_2 (14,5° : 745 mm)

ber. 6,56 % Ni gef. 6,32 % Ni
15,69 % N 15,58 % N

für $C_{32}H_{22}O_8N_4S_2Ni \cdot 3\,NH_2CH_2CH_2NH_2$ (M. G. = 892,5).

Atomverhältnis: berechnet Ni : N wie 1 : 10
gefunden Ni : N wie 1 : 10,29.

Das Komplexsalz ist schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser; unlöslich in organischen Lösungsmitteln; mit Alkali tritt Zersetzung ein.

III. *Derivate von o-Aminoazo-Farbstoffen.*

a) Versuche zur Darstellung von Schwermetallkomplexsalzen von Aminoazobenzolen.

1. Darstellung von 6-Amino-3,4'-dimethyl-azobenzol [58]).

Die Verbindung wird dargestellt durch Umkuppelung von Diazoamido-p-toluol.

21 g p-Toluidin werden heiß in einer Mischung von 50 ccm rauchender Salzsäure und 80 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird unter dauerndem Rühren auf 0 Grad abgekühlt und die Suspension des salzsauren Salzes mit 7,5 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser diazotiert. Zu dem so zur Hälfte diazotierten Toluidin wird dann eine Lösung von 50 g kristallisiertem Natriumazetat in 100 ccm Wasser hinzugefügt. Es fällt ein hellgelber Niederschlag der Diazoamidoverbindung aus, der nach zweistündigem Stehen abgesaugt, einige Male mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird.

Gelbes Pulver. Ausbeute: 17 g. Schmelzpunkt: 115°.

17 g Diazoamido-p-toluol werden in 50 g geschmolzenes p-Toluidin und 10 g salzsaures p-Toluidin eingetragen. Dieses Gemisch wird dann im Wasserbad acht Stunden auf 65° erwärmt. Nach dem Erkalten neutralisiert man mit Natronlauge und bläst mittels Wasserdampf das Lösungsmittel, p-Toluidin, ab. Im Kolben bleibt ein schwarzrotes Produkt zurück, das sofort aus 90%igem Alkohol umkristallisiert wird. Beim Erkalten erhält man ein undeutlich kristallines, braunrotes Produkt, das nach nochmaliger Kristallisation aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 116° zeigte (statt 118°).

2. Versuche zur Darstellung des Kupfersalzes.

0,65 g 6-Amino-3,4'-dimethyl-azobenzol wurden in 40 ccm 96%igem Alkohol in der Hitze gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g Kupfersulfat in 50 ccm 10%igem Ammoniak versetzt. Nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler wurde heiß abgesaugt. Beim Abkühlen kristallisierten aus dem Filtrat rotbraune Nadeln von verschiedenartigem Aussehen. Der Schmelzpunkt des Produktes betrug nach dem Trocknen 92°. Eine Analyse ergab, daß die Verbindung kein Kupfer enthielt. Die Schmelzpunktsdepression von 26° deutete auf eine in der Reaktion neu entstandene Verbindung hin. Durch fortgesetztes Kristallisieren aus Alkohol erhielt ich schließlich ein in feinen, fast farblosen Nädelchen kristallisiertes Produkt von dem konstanten Schmelzpunkt 125°. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Azofarbstoff von 118° lag bei 92°.

---

[58]) Nölting und Witt, B. 17, 78. (1884).

Die Verbindung ist identisch mit dem von Zincke[59]) dargestellten 5-Methyl-2-4-methylphenyl-2,1,3-benztriazol, welches aus dem vorliegenden Azofarbstoff durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig erhalten wurde und als weiße, in glänzenden, dünnen Blättchen kristallisierende, bei 125 bis 126° schmelzende Verbindung beschrieben wird.

Weitere Versuche in dieser Richtung erschienen wegen der außerordentlich leichten Oxydationsfähigkeit der o-Aminobenzole mit ammoniakalischer Kupfersalzlösung aussichtslos.

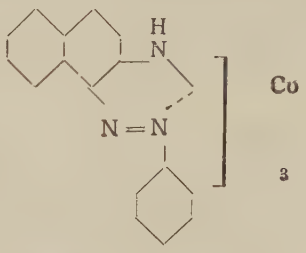
b) Komplexsalz des Benzolazo-β-naphtylamins.

1. Darstellung von Benzolazo-β-naphtylamin[60]).

9,3 g Anilin werden in einer Mischung von 30 ccm rauchender Salzsäure und 30 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 7,1 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser diazotiert. Die eiskalte Diazobenzollösung wird dann in eine lauwarme Lösung von 14,3 g β-Naphtylamin in 18 ccm konzentrierter Salzsäure und 300 ccm Wasser unter Umrühren langsam eingegossen. Nach 24stündigem Stehen wird der gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol und Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Gelbes Pulver. Ausbeute: 12 g. Schmelzpunkt 102°.

2. Benzolazo-β-naphtylamin-kobalt (III)[61]).



1,5 g Benzolazo-β-naphtylamin, gelöst in 50 ccm siedendem Alkohol, werden mit einer Lösung von 1 g Chloropentamminkobaltichlorid in 20 ccm heißem verdünntem Ammoniak versetzt; dann wird am Rückflußkühler erhitzt. Schon nach kurzem Kochen beginnt sich ein dunkler Niederschlag abzuscheiden, der nach einer halben Stunde heiß abgesaugt, mehrere Male mit Alkohol, wässrigem Ammoniak und Wasser ausgekocht und auf Ton getrocknet wird.

Violettrotes, amorphes Pulver. Ausbeute: 1,2 g.

Eine Kristallisation des Komplexsalzes war wegen seiner starken Zersetzlichkeit nicht möglich. Ein analysenreines Produkt wird jedoch erhalten, wenn man die filtrierte Pyridinlösung der Verbindung mit Wasser wieder ausfällt. Dunkelbraune Flocken, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet werden. Schmelzpunkt 155—158°.

[59]) B. 18. 3143. (1885).
[60]) Bamberger, B. 22, 1. 1376. (1889).
[61]) Cu-, Ni- und Co-Salze siehe Charrier und Beretta sowie Cremonini, a. a. O.

Man erhält das Komplexsalz in kurzen, breiten, schwarzen Nadeln, wenn man die Komponenten in äquimolekularen Mengen in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung mehrere Tage bei erhöhter Temperatur aufeinander einwirken läßt.

Analyse: Substanz im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,0415 g Substanz : 0,0080 g $CoSO_4$
6,270 mg „ : 0,843 ccm N_2 (19° : 757 mm)
ber. 7,43 % Co gef. 7,33 % Co
15,81 % N 15,66 % N
für $C_{48}H_{36}N_9Co$ (M. G. = 797).

Das Kamplexsalz ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Ligroin; leicht löslich in Benzol, Xylol, Chloroform und Pyridin. Bei längerem Erhitzen seiner Lösung tritt Zersetzung ein.

c) Versuche zur Darstellung von Komplexsalzen der Benzolazo-β-naphtylaminsulfosäure.

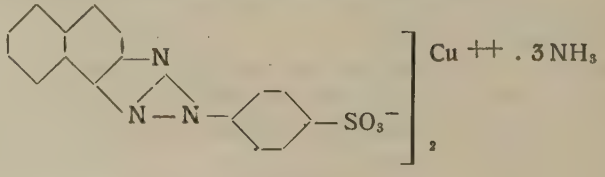
1. Darstellung von Benzolazo-β-naphtylaminsulfosäure [62]).

17,3 g Sulfanilsäure, gelöst in 50 ccm verdünnter Natronlauge, werden diazotiert, indem man eine Lösung von 7 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser hinzugibt und dann die Flüssigkeit in 150 ccm 4 n-eisgekühlte Salzsäure einrührt, wobei die Temperatur nicht über 10° steigen darf. Die Lösung der Diazobenzolsulfosäure wird dann in eine Lösung von 14,4 g β-Naphtylamin in 18 ccm konz. Salzsäure und 1 Liter Wasser eingegossen. Der Farbstoff fällt sogleich aus. Er wird mehrere Stunden stehen gelassen, wobei er sich zu dunklen Klumpen zusammenballt. Diese werden abfiltriert und solange mit einem Liter Wasser gekocht, bis die rohe Säure kristallin geworden ist. Das Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet.

Ein Teil des Rohproduktes wurde auf die freie Säure weiter verarbeitet, indem es aus viel Wasser umkristallisiert wurde. Es entsteht so die Benzolazo-β-naphtylaminsulfosäure in feinen roten Nädelchen.

Der andere Teil des Rohproduktes wurde auf das Kaliumsalz verarbeitet, indem zunächst durch Kochen mit Kalziumchloridlösung das in Wasser schwerlösliche gelbbraune Kalziumsalz dargestellt wurde. Dieses wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und durch Kochen mit einer Kaliumkarbonatlösung zersetzt; beim Filtrieren der heißen Lösung blieb das unlösliche Kalziumkarbonat auf dem Filter, während aus dem Filtrat beim Erkalten das Kaliumsalz der Benzolazo-β-naphtylaminsulfosäure in gelbroten Blättchen auskristallisierte.

2. Kupfersalz der Benzol-1,2-naphtotriazol-sulfosäure.



[62]) P. Gries, B. 15. 2191 (1882).

1,8 g Benzolazo-β-naphtylaminsulfosaures Kalium werden in 10 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1,25 g Kupfersulfat in 50 ccm konz. Ammoniak versetzt. Die Farbe der Lösung ist zunächst rotbraun. Nach etwa zehn Minuten langem Erhitzen auf lebhaft siedendem Wasserbad wird die Lösung sehr rasch rein blau, während ein heller kristalliner Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgesaugt, mehrmals mit Ammoniak und Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Hellblaues, kristallines Produkt. Ausbeute: 1,5 g.

Geringe Mengen der Verbindung lassen sich vorteilhaft aus verdünntem, wässrigem Ammoniak umkristallisieren. Man erhält hellblaue, glänzende, sehr breite Nadeln, die teilweise zusammenkleben.

Analyse: Substanz an der Luft getrocknet.

0,04032 g Substanz : 0,00410 g CuO
6,774 mg „ : 9,963 ccm N_2 (20° : 758 mm)
ber. 8,33 % Cu gef. 8,12 % Cu
16,56 % N 16,52 % N

für $C_{32}H_{20}N_6O_6S_2Cu \cdot 3\,NH_3$ (M. G. = 762,5).

Atomverhältnis: berechnet Cu : N wie 1 : 9
gefunden Cu : N wie 1 : 9,24.

Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln; leichter löslich in heißem, verdünntem Ammoniak und in Pyridin. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schwach-gelbgrüner Farbe, während die Azoverbindung intensiv blaue Halochromie zeigt. Verdünnte Natronlauge zersetzt das Salz beim Erwärmen unter Abscheidung von Kupferoxyd. Beim Erkalten kristallisiert aus dem Filtrat das Natriumsalz der Triazolsulfosäure in glänzenden, farblosen Flittern aus, die in heißem Wasser leicht löslich sind.

Beim Erhitzen auf 150° wird ein Molekül Ammoniak abgespalten unter Farbänderung von hellblau nach schwachgrün.

Analyse: Substanz bei 150° getrocknet.

4,684 mg Substanz : 0,614 ccm N_2 (22° : 758 mm)
ber. 15,02 % N gef. 15,12 % N

für $C_{32}H_{20}O_6N_6S_2Cu \cdot 2\,NH_3$.

Für die gleiche Verbindung gibt Crippa[63]) die Formel:

$$[NH_2 \cdot C_{10}H_6N = NC_6H_4SO_3]_2\,Cu \cdot 4\,NH_3 \cdot K_2$$

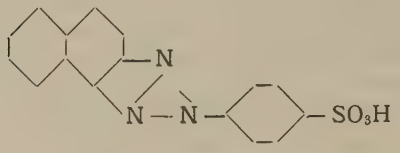
an; diese Formulierung basiert anscheinend auf einem analytischen Irrtum. Vergleicht man die Analysendaten für:

$[NH_2C_{10}H_6N = NC_6H_4SO_3]_2\,Cu \cdot 4\,NH_3K_2$ 16,25% N 7,37 Cu
und $[C_{10}H_6N_3C_6H_4SO_3]_2\,Cu \cdot 3\,NH_3$ 16,56% N 8,33 Cu
gefunden von Crippa: 16,30% N 7,77 Cu

so sieht man, daß die von Crippa gefundenen Analysenzahlen für beide Formeln stimmen. Crippa gibt keine Kaliumbestimmungen an. Der Kupferwert unserer Analyse wurde durch Abrauchen der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure im Tiegel erhalten. Ein etwaiger Kaliumgehalt hätte die Auswaage viel zu hoch erscheinen lassen. Zudem wurde das Kupferoxyd wieder gelöst und das Kupfer mit Schwefelwasserstoff erneut gefällt. Der Kupferwert war der gleiche wie vorher.

[63]) G. Ch. Ital. 58, 716.

3. Benzol-1,2-naphtotriazolsulfosäure [64]).



4 g Benzol-1,2-naphtotriazolsulfosaures Kupfer werden in 175 ccm stark verdünnter Salzsäure suspendiert. Dann leitet man unter Erwärmen Schwefelwasserstoff ein, worauf sich schwarzes Kupfersulfid abscheidet. Nach genügendem Einleiten erhitzt man zum Sieden und filtriert heiß. Beim Erkalten kristallisieren aus dem Filtrat glänzende, farblose Blättchen. Ausbeute: 2,5 g. Die Säure läßt sich gut aus heißem Wasser umkristallisieren.

Witt erhielt sie aus dem Kaliumsalz durch Zersetzen mit konz. Salzsäure.

IV. *Versuche zum Einbau von Benzolazo-β-naphtol und Benzolazo-β-naphtylamin in Kobaltiake.*

a) Darstellung von cis-Hydroxo-aquo-diaethylendiamin-kobaltibromid [65]).

Die Darstellung verläuft nach folgendem Schema:

$CoCl_2 \rightarrow [en_2CoCl_2]\,Cl \rightarrow [en_2CoCl_2]\,NO_3 \rightarrow [en_2CoCO_3]NO_3 \rightarrow [en_2CoCO_3]Br \rightarrow [en_2CoOH_2OH]\,Br_2$

Man löst 20 g Kobaltchlorid in 50 ccm Wasser und gibt 15 ccm Aethylendiamin in 10 ccm Wasser hinzu. Dann saugt man durch die braunrote Trübung drei Stunden lang Luft und fügt 100 ccm konz. Salzsäure hinzu. Man dampft auf dem Wasserbad bis auf 1/3 des Volumens ein, spült nach dem Erkalten den ausgeschiedenen Kristallbrei mit halbverdünnter Salzsäure auf ein Filter und wäscht mit dieser Säure, bis das Waschwasser rein grün geworden ist. Zum Schluß wäscht man mit Alkohol.

10 g des Chlorids werden in 125 ccm Wasser gelöst; dann fügt man 1000 ccm verdünnte Salpetersäure hinzu. Das Nitrat fällt als smaragdgrüner Niederschlag aus, der mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Alkohol ausgewaschen wird.

Man löst 10 g des Nitrats durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad in einer Lösung von 6 g Kaliumkarbonat in 25 ccm Wasser, saugt die rote Lösung vom Ungelösten ab und stellt das Filtrat auf Eis. Es bilden sich blaustichig rote Nadeln, deren Filtrat mit dem vorher Ungelösten wieder erhitzt wird. Aus diesem Filtrat erhält man wieder eine Menge des Salzes. Beide Produkte werden mit Alkohol gewaschen.

[64]) Witt, B. 27, 2375. (1894).
[65]) J. Pr. Ch. (2) 39, 16 ff. B. 60, 1. 308 ff.

Trägt man 7 g des Karbonatonitrates in 20 ccm Wasser ein, erwärmt und versetzt mit 10 g festem feingepulvertem Kaliumbromid, so erhält man nach dem Abkühlen im Eisschrank das entsprechende Bromid, welches man absaugt, mit Alkohol wäscht und auf Ton trocknet.

Man löst 6 g des Karbonatobromids in 25 ccm Wasser und gibt unter Rühren 3 ccm konz. Salpetersäure hinzu. Macht man jetzt mit verdünnter Kalilauge ganz schwach alkalisch und versetzt mit festem Natriumbromid, so fällt beim Reiben mit einem Glasstab das cis-Hydroxo-aquo-diaethylendiamin-kobaltibromid als rotes kristallines Pulver aus.

Die Kondensation des Kobaltsalzes mit Benzolazo-β-naphtol und Benzolazo-β-naphtylamin wurde in wässrig-alkoholischer Lösung versucht, indem die Komponenten in berechneten Mengen kürzere oder längere Zeit bei gewöhnlicher oder Wasserbadtemperatur aufeinander einwirkten. Es konnten lediglich bei längeren Reaktionszeiten die Kobaltisalze der Azokörper isoliert werden; bei kürzeren Reaktionszeiten wurden immer Gemische der Ausgangsmaterialien mit dem Endkörper erhalten.

b) Darstellung von cis-Chloro-aquo-diaethylendiamin-kobaltisulfat[66]).

10 g Dichloro-diaethylendiaminkobaltichlorid werden in 20 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst. Farbe: schwarzblau. Nach einer Stunde gibt man 10 g fein gepulvertes Ammoniumsulfat hinzu und läßt zwölf Stunden stehen. Nach dieser Zeit hat sich ein Gemisch von blauroten und grünen Kristallen abgeschieden, das abgesaugt und mit 10 ccm Wasser durchgeschüttelt wird, wobei sich das grüne Salz auflöst. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser rein rot ist, zum Schluß mit Alkohol.

Zum Einbau der Azokörper wurde das Salz in Natronlauge gelöst, die Lösung erhitzt, filtriert und mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert. Dann wurden die alkoholischen Lösungen der Azokörper hinzugegeben. Es konnten aber wiederum nur die Kobaltisalze der Azokörper isoliert werden. Einheitliche Zwischenprodukte zu fassen, gelang nicht.

---

[66]) A. 386, 72. (1912).

LEBENSLAUF.

Am 9. Januar 1912 wurde ich, Werner Scholl, als Sohn des Kriminalsekretärs Josef Scholl und seiner Ehefrau Mathilde, geb. Beule, in Wuppertal-Elberfeld geboren. Ich bin arischer Abstammung und katholischer Konfession. Nach vierjährigem Besuch der katholischen Volksschule in der Vogelsauerstraße in Wuppertal-Elberfeld trat ich Ostern 1922 in die Sexta des Hindenburg-Realgymnasium ein und verließ diese Anstalt am 21. Februar 1931 mit dem Zeugnis der Reife.

Seit dem Sommersemester 1931 studiere ich an der Universität Bonn Chemie. Das erste chemische Verbandsexamen bestand ich im Dezember 1932, des zweite chemische Verbandsexamen im Juni 1934. Im Juli 1934 begann ich unter Leitung von Herrn Professor Paul Pfeiffer meine Doktorarbeit, deren experimentellen Teil ich im Februar 1936 abschloß.

Im Sommer-Semester 1933 nahm ich als zweites Studienfach noch Medizin hinzu. Den ersten Teil der ärztlichen Vorprüfung bestand ich im Oktober 1933, den zweiten Teil im Februar 1935.

Die mündliche Doktorprüfung fand am 16. Mai 1936 statt.